



Международная научная конференция  
студентов, аспирантов и молодых учёных

# ЛОМОНОСОВ – 2024

## Секция «Химия»

### 12–26 апреля 2024

# Материалы конференции

[lomonosov2024.chem.msu.ru](http://lomonosov2024.chem.msu.ru)



УДК 54  
ББК 24я43  
М34

**Отв. ред.: Дзубан А.В.**

**М34** **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024», секция «Химия».** – М.: Издательство «Перо», 2024. – 57 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 978-5-00244-410-6

ISBN 978-5-00244-410-6

УДК 54  
ББК 24я43  
© Авторы статей, 2024

## О КОНФЕРЕНЦИИ

В 2024 году традиционная **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»** проходила с 12 по 26 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 2024 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 и методика преподавания
5. Катализ
6. Квантовая химия и строение молекул
7. Неорганическая химия I (студенты)
8. Неорганическая химия II (аспиранты и молодые учёные)
9. Органическая химия
10. Радиохимия и радиоэкология
11. Химическая термодинамика и химическая кинетика
12. Химическая технология и новые материалы
13. Химия живых систем, нанобиоматериалы и нанобиотехнологии
14. Электрохимия, химия высоких энергий, спиновая химия

Было подано 1235 заявок, принято 1170, из них 511 устных докладов и 659 стендовых. 1032 автора приняли участие.

Секция «Химия» в 2024 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://lomonosov2024.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.*

Локтева Екатерина Сергеевна, *д.х.н., проф.*

Матвеев Владимир Николаевич, *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*

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

**Ученый секретариат:**

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

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

Зейнетдинова Галия Ряшитовна, *начальник научного отдела химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова*

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

Макаров Михаил Сергеевич, *председатель студенческого научного общества химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова*

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

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

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

Марочкин Илья Иванович, *к.х.н., с.н.с.*

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

Жуковская Евгения Сергеевна, *к.х.н., м.н.с.*

Клоков Сергей Вадимович, *к.х.н., м.н.с.*

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

Куртина Дарья Андреевна

Полевик Алексей Олегович

## ПАРТНЁРЫ



Международный молодёжный научный форум  
«Ломоносов–2024»

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	7
Высокомолекулярные соединения	115
Дисперсные системы и поверхностные явления	217
История химии и методика преподавания	260
Катализ	287
Квантовая химия и строение молекул	356
Неорганическая химия I (студенты)	388
Неорганическая химия II (аспиранты и молодые учёные)	461
Органическая химия	491
Радиохимия и радиоэкология	743
Химическая термодинамика и химическая кинетика	810
Химическая технология и новые материалы	843
Химия живых систем, нанобиоматериалы и нанобиотехнологии	955
Электрохимия, химия высоких энергий, спиновая химия	1029



## ПОДСЕКЦИЯ

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Рассматривает работы по следующим направлениям:

- анализ с применением методов ИК-, КР-, ГКР-Фурье-спектроскопии, цветометрии, хемиллюминесценции, 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.*





**Сенсоры на пероксид водорода на основе высокоэффективного  
электрокатализатора углеродной черни, модифицированной наночастицами  
берлинской лазури**

**Абишев М. А., Вохмянина Д.В.**

*Студент, 3 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail [mark.abishev@chemistry.msu.ru](mailto:mark.abishev@chemistry.msu.ru)*

Последние исследования в области нанозимов, имитирующих каталитическую активность ферментов, свидетельствуют о перспективности использования наночастиц берлинской лазури (НЧ БЛ), имитирующих пероксидазу. Несмотря на высокую эффективность берлинской лазури в качестве электрокатализатора восстановления пероксида водорода, лимитирующей стадией процесса является перенос заряда через слой берлинской лазури к поверхности электрода [1]. Таким образом для улучшения показателей сенсора необходимо увеличить его проводимость.

В данной работе предложено модифицировать сажу наночастицами БЛ. В результате каталитического синтеза НЧ БЛ в присутствии наночастиц сажи получены частицы со средним размером, варьирующимся от ~60 нм до ~220 нм. Аналитические характеристики модифицированных электродов оказались сопоставимы с характеристиками лучших на данный момент электродов, модифицированных смесями НЧ БЛ и сажи [2]. В результате оптимизации методики коэффициент чувствительности сенсоров на основе НЧ БЛ и сажи составил  $1.01 \text{ A/M}\cdot\text{cm}^2$ .

Биосенсоры изготовили путем иммобилизации глюкозооксидазы в мембрану хитозана на поверхности модифицированных электродов. Коэффициент чувствительности составил  $36 \text{ mA/M}\cdot\text{cm}^2$  с пределом обнаружения  $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ . Полученные биосенсоры были апробированы для анализа образцов крови. Полученные значения совпали с определенными независимым методом в пределах погрешности.

Следовательно, модификация электродов нанозимами, каталитически синтезированными в присутствии наночастиц сажи, позволяет создать высокоэффективные сенсоры на пероксид водорода. Доказана пригодность биосенсоров на основе модифицированных по новой методике электродов для анализа образцов крови.

*Авторы благодарят грант РФФ No. 24-23-00250 (<https://rscf.ru/project/24-23-00250/>) за финансирование.*

### **Литература**

1. М. А. Komkova, А. А. Karyakin, Mikrochim. Prussian blue: from advanced electrocatalyst to nanozymes defeating natural enzyme // Acta. 2022. Vol. 189. № 290.
2. М. А. Komkova, К. D. Andreeva. Nanozymes “Artificial Peroxidase”: Enzyme Oxidase Mixtures for Single-Step Fabrication of Advanced Electrochemical Biosensors // ChemElectroChem, 2021. Vol. 8. P. 1117-1122.



**Новый катионный модификатор электрофоретических систем на основе мицеллярного полимера для селективного определения биологически активных соединений**

*Адамова А.А., Фетин П.А., Карцова Л.А.,*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: st117588@student.spbu.ru*

На сегодняшний день капиллярный электрофорез (КЭ) является одним из стремительно развивающихся и востребованных гибридных методов анализа. Особую актуальность для расширения границ КЭ имеет создание многофункциональных катионных модификаторов поверхности кварцевого капилляра с реализацией различных режимов КЭ.

Цель данного исследования состояла в синтезе нового катионного полимерного модификатора поли-11-акрилоилоксиундецил-N-метилпиперидиния бромид (pAUMP-Br, рис.1) и выявлении его аналитических возможностей в КЭ.

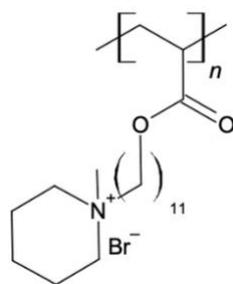


Рис. 1. Поли-11-акрилоилоксиундецил-N-метилпиперидиний бромид (pAUMP-Br).

Синтез мицеллярного полимера выполняли по схеме, разработанной на кафедре ВМС Института химии СПбГУ научной группой Фетина П.А. [1]. Установлено, что полимер обладает поверхностной активностью, высокой солубилизационной емкостью, способностью к образованию устойчивых мицелл в растворе при низких концентрациях (~0.001 М). Данные факты позволили предположить, что новый катионный полимер pAUMP-Br может быть использован в качестве модификатора поверхности кварцевого капилляра для реализации условий капиллярной электрохроматографии и в качестве псевдостационарной фазы в мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ). После подготовки поверхности капилляра путем травления для активации силанольных групп, проведения тестовых экспериментов по разделению аминокислот, стероидных гормонов, катехоламинов и др. и последующей промывки капилляра в течение часа 0.01 М раствором pAUMP-Br наблюдали обращение электроосмотического потока (ЭОП), что свидетельствовало о смене заряда поверхности стенок капилляра и ее модификации катионным полимером. КЭ в условиях обращенного ЭОП дает возможность разделения анионных форм соединений различной природы. Селективное разделение тестовой смеси стероидных гормонов (кортизона, кортизола, кортикостерона, 11-дезоксикортикостерона) – нейтральных аналитов, которые в зонном режиме КЭ мигрировали одновременно с ЭОП, свидетельствовало о наличии режима МЭКХ (фоновый электролит – боратный буферный раствор 10 мМ рН=9.3, -25 кВ, 242 нм). Выявлены аналитические возможности в найденных режимах селективного электрофоретического разделения кислотных и основных биологически активных соединений разных классов.

#### Литература

1. Fetin, P. A., et al. Comb-like polyelectrolytes–New surfactants with controlled solubilization capacity // Journal of Molecular Liquids. 2022. Vol. 357. P. 119085.



## Высокочувствительные биосенсоры на основе глюкозодегидрогеназ, включенных в прямой биоэлектродкатализ с использованием наночастиц полиазино

Александрович А.С.<sup>1</sup>, Комкова М.А.<sup>2</sup>, Карякин А.А.<sup>2</sup>

Студент, 3 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: alexandrovichas@my.msu.ru

Явление прямого биоэлектродкатализа (ПБЭК) заключается в прямом обмене электронами между кофактором фермента и поверхностью электрода. Для обеспечения более эффективного включения фермента в ПБЭК можно объединить два подхода: ориентацию на подложке, несущей фрагменты ко-субстратов и иммобилизацию с проводящими наночастицами для эффективного транспорта электронов. В работе было предложено со-иммобилизовать пирролохинолинхинон-зависимую ГДГ с НЧ поли(метиленового зеленого) (поли(МЗ)) [1], содержащего феназиновую группу (фрагмент ко-субстрата) в своей структуре.

Предложен электрохимический синтез коллоида электроактивных наноструктур поли(МЗ) с размером 70-150 нм в ходе длительного циклирования потенциала на поверхности графитового электрода. Соотношение полимерных НЧ и мономера в коллоиде регулируется числом циклов полимеризации. Коллоид наноструктур наносили на поверхности электрода капельным методом, а фермент ГДГ иммобилизовали на модифицированных электродах путем адсорбции.

Для биосенсоров на основе сформированных интерфейсов поли(МЗ)|ГДГ исследована зависимость предельного электрокаталитического тока окисления глюкозы от потенциала. Потенциалы наблюдаемых полярографических полувольт окисления глюкозы ГДГ (-60 и 130 мВ), адсорбированной на НЧ поли(МЗ), соответствуют последовательным редокс-превращениям пирролохинолинхинона и совпадают с потенциалами, полученными для ГДГ, включенной в ПБЭК посредством углеродных нанотрубок. Более выраженная полуволна в катодной области говорит о преобладании ПБЭК по отношению к медиаторному переносу электрона.

Аналитические характеристики разработанных биосенсоров изучены в режиме хроноамперометрии в присутствии и отсутствие свободно диффундирующего медиатора феназина метосульфата (ФМС). При использовании для создания сенсорного покрытия коллоида оптимального состава достигнуты предельные биоэлектродкаталитические токи до  $120 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ , в то время как для пленки полимера –  $70 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ . Отношение медиаторного к безмедиаторному току окисления глюкозы достигают значений 2-2.5, что в 2.5 раза меньше, чем для пленок поли(МЗ) и в 20 раз меньше, чем для наиболее чувствительных сенсоров на основе углеродных наноматериалов. Такие низкие значения указывают на высокую эффективность безмедиаторного электрокатализа.

Высокая чувствительность и низкий предел обнаружения глюкозы (до 1 мкМ) делает возможным использование таких биосенсоров для анализа содержания глюкозы в поте (от 20 до 400 мкМ). Биосенсоры были адаптированы для работы в микрокапиллярной ячейке в режиме генерации мощности. Измерены концентрации глюкозы в неразбавленном поте 5 добровольцев. Относительные изменения концентраций глюкозы, установленные с помощью разработанных биосенсоров, коррелируют с референсными значениями, измеренными с помощью биосенсоров первого поколения с использованием глюкозооксидазы. Это делает перспективным применение разработанных биосенсоров для неинвазивной диагностики диабета по анализу пота.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-10123.

### Литература

1. Komkova M.A., Alexandrovich A.S., Karyakin A.A. Polyazine nanoparticles as anchors of PQQ glucose dehydrogenase for its most efficient bioelectrocatalysis // Talanta. 2024. P. 125219.





**Исследование аминокислотного профиля и оценка содержания  $\gamma$ -аминомасляной кислоты методами жидкостной хроматографии в образцах чая Габа на основе сорта Колхида**

**Арасланова А.Т.,<sup>1</sup> Бессонова Е.А.,<sup>1</sup> Карцова Л.А.,<sup>1</sup> Платонова Н.Б.<sup>2</sup>**

*Студент 3 курса бакалавриата*

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

<sup>2</sup>*Всероссийский научно-исследовательский институт цветоводства и субтропических культур, Сочи, Россия*

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

$\gamma$ -Аминомасляная кислота (ГАМК) является основным тормозным нейромедиатором центральной нервной системы и играет важнейшую роль в метаболизме человека. Исследования показали, что ГАМК оказывает положительный эффект в снижении тревожности, уменьшает депрессию, способствует укреплению иммунитета в условиях стресса. ГАМК играет важную роль в регуляции сердечно-сосудистых функций, ингибировании метастазирования раковых клеток и модуляции работы почек. Именно поэтому большое внимание уделяется разработке подходов к получению пищевых добавок и продуктов питания с увеличенным содержанием ГАМК. Одним из таких продуктов с повышенным содержанием ГАМК является чай Габа, что является критерием его качества. Содержание других аминокислот и полифенольных соединений в образцах этого чая также увеличено по сравнению с зеленым чаем, прошедшим классическую ферментацию, что положительно сказывается на антиоксидантной активности. В настоящее время впервые проводятся исследования по разработке технологии получения чая Габа на основе российского сырья – листья чая сорта Колхида, произрастающего в Краснодарском крае. Поэтому важной задачей является оценка содержания ГАМК и других аминокислот на всех этапах разработки.

Таким образом, целью данного исследования явилось получение и исследование хроматографических аминокислотных профилей в различных образцах чая Габа, полученного на основе сырья Колхида, произрастающего в Краснодарском крае. В качестве объектов исследования выступали образцы чая Габа (черный и зеленый), полученные при различных условиях ферментации, предоставленные Всероссийским научно-исследовательским институтом цветоводства и субтропических культур (г. Сочи).

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 детектором. Независимо предложен вариант селективного определения ГАМК в растительных экстрактах методом ВЭТСХ с видеоденситометрическим детектированием. Для обнаружения аминокислот использовали качественную реакцию с нингидрином. Этот подход обеспечивает экспрессное определение ГАМК, по содержанию которого осуществляют контроль качества получаемого продукта. Также это служит альтернативой основным методам исследования в данной области – оценке интегральных показателей, таких как определение общего содержания аминокислот, общей антиоксидантной активности.

Выполнен анализ аминокислотного состава 15-ти образцов чая Габа, отличающихся временем ферментации, температурой, давлением, применением (или отсутствием) углекислого газа, последовательностью аэробной и анаэробной стадий. Изучены хроматографические профили аминокислот в образцах чая Габа, в качестве сравнения выступали образцы зелёного и черного чая, полученные по классической технологии. Выбраны лучшие условия получения чая Габа, при которых содержание ГАМК находится на уровне 1-1.6 мг на грамм чая.





## Сорбционно-хроматографическое определение фенола и нитрофенолов в очищенных сточных водах металлургического производства

*Афанасьев А.О., Подолина Е.А., Ливанов Д.Р., Сотников Д.С.*

*Студент 3 курса бакалавриата*

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

*E-mail: [afanasev.anton.03@bk.ru](mailto:afanasev.anton.03@bk.ru)*

Для контроля за содержанием фенола и его нитропроизводных в очищенных сточных водах металлургического производства на уровне ПДК необходимо применять стадию предварительного концентрирования, которую часто осуществляют с помощью адсорбции. Сорбционное концентрирование фенола и его нитропроизводных из водных растворов осуществляют активными углями различных марок.

Целью настоящего исследования – разработка методики сорбционно-хроматографического определения фенола и его нитропроизводных в очищенных сточных водах металлургических производств.

Объекты исследования – фенол, о-, м-, п- нитрофенолы, 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) квалификации «х.ч.», активный уголь МеКС-О ТУ 2568-302-04838763-2007 ЭНПО «Неорганика» г.о. Электросталь), ацетонитрил квалификации хром.ч.; концентрацию фенолов в контактных растворах определяли на жидкостном хроматографе с УФ-детектором методом абсолютной градуировки. Сорбцию и десорбцию фенолов на активном угле МеКС-О осуществляли по методикам, описанным ранее; расчет величины адсорбции и десорбции, обработку полученных изотерм и физико-химических параметров сорбции проводили с помощью компьютерных программ.

Экспериментально получено, что АУ МеКС-О практически полностью сорбирует фенолы (величина степени сорбции 95-99 %) в течение 5-6 мин при турбулентном перемешивании в статических условиях. Вид изотерм сорбции фенолов соответствует изотермам Ленгмюра, начальные участки изотерм адсорбции фенолов изогнуты, что свидетельствует мезо- и микро-пористости сорбента АУ МеКС-О. о-Нитрофенол и 2,4,6-тринитрофенол способны образовывать внутримолекулярные водородные связи, поэтому их сорбционная способность несколько выше. Для описания процессов сорбции фенолов на АУ МеКС применены теория объемного заполнения пор (ТОЗП) и теория мономолекулярной адсорбции (ТМА). Рассчитанные значения энергии Гиббса свидетельствуют о самопроизвольности процесса адсорбции фенолов. Десорбцию фенолов осуществляли бинарной смесью вода – ацетонитрил ( $\varphi_2=0,8$ ), выход фенолов составляет 73-83 % при элюировании в течение 30 мин.

Разработана сорбционно-хроматографическая методика определения фенола и его нитропроизводных в воде: 5 см<sup>3</sup> анализируемой воды помещают в центрифужную пробирку, подкисляют до pH 3-5, добавляют 0,0250 г АУ МеКС и перемешивают на платформе Vortex 5-6 мин со скоростью 1500 об/мин, затем полученный раствор фильтруют, АУ помещают в колонку и проводят десорбцию фенолов бинарным раствором вода-ацетонитрил в течение 30 мин. Полученный элюат хроматографируют: температура термостата для хро-матографической колонки 40 °С, объем вводимой пробы – 2 мкл, подвижная фаза (ПФ) вода – ацетонитрил  $\varphi_2=0,6-0,8$ , скорость подачи ПФ – 0,3 мл/мин, аналитические длины волн 230-276 нм; количественное определение фенолов осуществляли методом абсолютной градуировки. Разработанная методика позволяет раздельно определять фенол и крезолы, предел обнаружения 0,1 ПДК, время проведения единичного анализа 45-60 мин, относительная погрешность определения не более 1,5 %.





## Определение катехинов в комбуче методом хромато-масс-спектрометрии

**Бабаскина М.М.**

Студентка, 3 курс бакалавриата

Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,

факультет химии, Москва, Россия

E-mail: [m\\_babaskina@mail.ru](mailto:m_babaskina@mail.ru)

Количественное определение многих компонентов, из которых состоит наша пища, независимо от того, являются ли они желательными (витамины, антиоксиданты, питательные вещества) или нежелательными (пестициды, токсины), является одним из наиболее практических применений аналитической химии. В особенности это касается изучения новых природных биоактивных соединений, полученных путем ферментации растений, чье производство за последние годы сильно увеличилось.

В настоящее время объектом активных научных исследований является комбуча – чайный напиток, производимый путем ферментации подслащенного черного/зеленого чая с симбиотической культурой бактерий и дрожжей (SCOBY) [1]. Чайный настой не только придает специфический вкус и аромат, но и содержит много важных для здоровья человека пищевых соединений, таких как полифенолы, кофеин, аминокислоты, витамины, углеводы и микроэлементы [2]. Полифенольные катехины, входящие в состав чайных и других травяных напитков, являются хорошо известными природными мощными антиоксидантами, обладающими разнообразными фармакологическими эффектами [3]. В связи с благотворным влиянием природных антиоксидантов на организм человека при производстве ферментированных напитков на основе травяных экстрактов важно подобрать условия, позволяющие сохранить или увеличить содержание катехинов в конечном продукте.

В данной работе была отработана методика исследования ферментированных напитков с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии/масс-спектрометрии (ВЭЖХ/МС) для одновременной идентификации и количественного определения шести катехинов в их составе [4]. С использованием этой методики была изучена зависимость содержания катехинов в комбуче в зависимости от исходного субстрата и продолжительности ферментации.

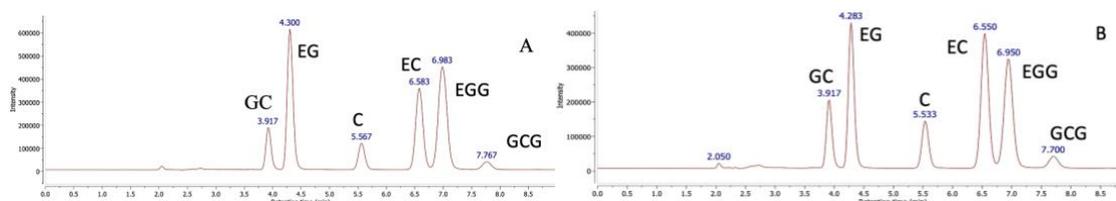


Рис. 1. **А** Хроматограмма полного ионного тока (TIC) образца зеленого чая после 4х недель исследования (регистрация отрицательных ионов); **В** Хроматограмма полного ионного тока (TIC) чистого образца, не подверженного ферментации (регистрация отрицательных ионов).

### Литература

1. Abaci N., Senol Deniz F.S., Orhan I.E. Kombucha – An ancient fermented beverage with desired bioactivities: A narrowed review // Food Chem. X. 2022. Vol. 14. P. 100302.
2. Higdon J.V., Frei B. Tea Catechins and Polyphenols: Health Effects, Metabolism, and Antioxidant Functions // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2003. Vol. 43, № 1. P. 89–143.
3. Yong Feng W. Metabolism of Green Tea Catechins: An Overview // Curr. Drug Metab. 2006. Vol. 7, № 7. P. 755–809.
4. Bronner W.E., Beecher G.R. Method for determining the content of catechins in tea infusions by high-performance liquid chromatography // J. Chromatogr. A. 1998. Vol. 805, № 1–2. P. 137–142.





## Оценка аналитических возможностей температурно-зависимой инфракрасной спектроскопии

**Баранова А.О., Волков Д.С., Проскурнин М.А.**

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*E-mail: [nastasiya2001@yandex.ru](mailto:nastasiya2001@yandex.ru)*

При анализе сложных смесей методом инфракрасной (ИК) спектроскопии возникает проблема перекрывания полос в спектрах поглощения. Единственным способом уменьшить ширину полосы является снижение температуры, поскольку при этом уменьшается число активных колебательных состояний. Однако ширина – не единственная характеристика, на которую оказывает влияние температура регистрации спектра, с изменением температуры меняются также форма полосы и её положение.

С точки зрения интерпретации и практического применения наблюдаемого явления нагрев образца является более удобным способом, чем охлаждение. Несмотря на то, что ширина полосы при нагревании увеличивается, по-прежнему наблюдается смещение полос, что подтверждается температурно-зависимыми данными для гуминовых веществ [1] и почв [2] и позволяет извлечь информацию, которую возможно использовать для интерпретации спектров сложных смесей.

Для широкого использования предлагаемого подхода необходимо более глубокое понимание протекающих при изменении температуры процессов. Выделяют два эффекта, которые можно связать с наблюдаемыми изменениями:

1. Тепловое расширение решётки, приводящее к уменьшению фоновых частот с повышением температуры из-за ослабления межатомных взаимодействий [3];
2. Увеличение амплитуды колебаний, приводящее к увеличению фоновых частот с повышением температуры из-за увеличения энергии фононов [4];

Сдвиг максимума полосы поглощения от температуры может тремя слагаемыми:

$$\omega_i(T) = \omega_i(0) + \Delta\omega_i^{\text{vol}}(T) + \Delta\omega_i^{\text{anh}}(T)$$

Первое слагаемое отвечает положению максимума полосы поглощения кристаллического вещества при 0 К и рассчитывается при помощи программного пакета Quantum Espresso. Второе и третье слагаемое — температурные сдвиги, вызванные тепловым расширением решётки и увеличением амплитуды колебаний соответственно.

На данном этапе работы получены расчётные ИК спектры для кристаллических диоксида углерода, фуллерена C-60, бензола, формиата калия, ацетата калия и  $\alpha$ -кварца. Для ИК спектра диоксида углерода рассчитаны температурные сдвиги и получен теоретический спектр при 70К. Правильность расчетов проверяли сравнением с опубликованными данными. Зарегистрирован ряд спектров в средней и дальней ИК области этих соединений при различной температуре, который в дальнейшем будет сопоставлен с расчетными спектрами.

*Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова  
AAAA-A21-121011590089-1*

### Литература

1. Volkov, D.S., O.B. Rogova, and M.A. Proskurnin, Temperature dependences of IR spectra of humic substances of brown coal. *Agronomy*, 2021. 11(9): p. 1822.
2. Proskurnin, M.A., D.S. Volkov, and O.B. Rogova, Temperature Dependences of IR Spectral Bands of Humic Substances of Silicate-Based Soils. *Agronomy*, 2023. 13(7): p. 1740.
3. Dove, M., *Introduction to Lattice Dynamics* 1993, Cambridge: Cambridge University Press.
4. Mittal, R., M. Gupta, and S. Chaplot, Phonons and anomalous thermal expansion behaviour in crystalline solids. *Progress in Materials Science*, 2018. 92: p. 360-445.



**ВЭЖХ-УФ определение витаминов группы В в продуктах питания с предварительным микроэкстракционным концентрированием****Барбаянов К.А., Тимофеева И.И., Булатов А.В.***Студент, 1 курс магистратуры**Санкт-Петербургский Государственный Университет,**Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [kirill.barbaaa@gmail.com](mailto:kirill.barbaaa@gmail.com)*

Витамины группы В являются незаменимыми веществами в организме человека, играя ключевую роль в обмене веществ и регулировании работы иммунной и нервной систем. Их важность обусловлена выполнением многочисленных биологических функций, необходимых для нормального функционирования организма. Например, витамины группы В, такие как В<sub>1</sub> (тиамин), В<sub>2</sub> (рибофлавин), В<sub>3</sub> (ниацин), а также В<sub>5</sub> (пантотеновая кислота), В<sub>6</sub> (пиридоксин), В<sub>7</sub> (биотин) и В<sub>12</sub> (кобаламин), играют ключевую роль в энергетическом обмене [1]. Однако, несмотря на положительные свойства витаминов группы В, необоснованный и чрезмерный их прием может иметь и негативные последствия. Так, например, чрезмерное потребление таких витаминов, как ниацин (В<sub>3</sub>) и пиридоксин (В<sub>6</sub>), может привести к негативным симптомам: покраснению кожи, проблемам с желудочно-кишечным трактом или даже повреждению нервной системы. Следовательно, определение содержания витаминов группы В в различных пищевых продуктах, особенно предназначенных для детского питания, является важной и актуальной задачей в области аналитической химии.

Наиболее удобным методом детектирования этих веществ является высокоэффективная жидкостная хроматография с ультрафиолетовым типом детектирования (ВЭЖХ-УФ) [2], позволяющая проводить одновременное определение всех вышеперечисленных витаминов. Однако, принимая во внимание сложную многокомпонентную матрицу пищевых продуктов, предварительно необходимо выделять, а в некоторых случаях и концентрировать целевые аналиты. Для этих целей применяют метод жидкостной микроэкстракции, основанный на использовании микрообъема экстрагента. В настоящее время все чаще в качестве таких экстрагентов выступают растворители последнего поколения: природные вещества, глубокие эвтектические растворители, ионные жидкости и растворители с переключаемой гидрофильностью. Существенным преимуществом данных растворителей является их экологическая безопасность, что отвечает запросам современной «зеленой» аналитической химии. Целью данной работы является разработка простого и эффективного метода ВЭЖХ-УФ определения витаминов группы В в продуктах детского питания с предварительным микроэкстракционным концентрированием.

*Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (№ 24-23-00052, <https://rscf.ru/project/24-23-00052/>).*

**Литература**

1. Goncalves.A.-C., Portari G.-V., The B-complex vitamins related to energy metabolism and their role in exercise performance: A narrative review, *Sci. Sports* 36 (2021) 433–440.
2. Rodriguez R. S. J., Fernandez-Ruiz V., Camara M., Sanchez-Mata M. C., Simultaneous determination of vitamin B1 and B2 in complex cereal foods, by reverse phase isocratic HPLC-UV, *J. Cereal Sci.* 55 (2012) 293–299.





## Разработка и валидация методики таргетного метаболомного профилирования образцов плазмы крови методом ВЭЖХ-МС/МС

*Басханова С.Н., Москалева Н.Е., Анполонова С.А.*

*Научный сотрудник*

*Центр биофармацевтического анализа и метаболомных исследований,*

*Сеченовский Университет, Москва, Россия*

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

В соответствии с данными ВОЗ сердечно-сосудистые заболевания являются одной из главных причин смертности во всем мире. Ранняя диагностика и классификация патологий сердечно-сосудистой системы способна помочь в предотвращении тяжелых последствий и проведении успешного лечения. Одним из способов оценки состояния больного является анализ его метаболомного профиля. Таргетное метаболомное профилирование дает представление о концентрациях низкомолекулярных соединений (метаболитов) и отражает патофизиологические и биохимические процессы, происходящие в организме человека. У пациентов с сердечно-сосудистыми заболеваниями изменения в метаболизме, происходящие в процессе развития патологии, включают в себя изменение концентраций аминокислот и их производных, ацилкарнитинов и продуктов триптофанового катаболизма [1]. Актуальной задачей является разработка методики, позволяющей проводить комплексное метаболомное исследование пациентов с кардиоваскулярными заболеваниями.

В ходе данного исследования был разработан аналитический подход для количественного определения метаболитов в плазме крови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией. Методика включает в себя анализ 29 соединений аминокислот и их производных, 36 ацилкарнитинов, 27 производных триптофанового обмена, 5 соединений цикла мочевины, 6 нуклеозидов, 8 витаминов и других метаболитов. Одним из этапов подготовки образцов к анализу является проведение дериватизации соединений с первичной аминогруппой фенилизотиоцианатом. Образующиеся производные характеризуются увеличенным временем элюирования, а также высокой стабильностью и воспроизводимостью. Использование изотопно-меченных внутренних стандартов позволяет снизить влияние матричного эффекта и увеличить точность метода. Осаждение белков плазмы крови осуществлялось при помощи метанола. Разделение компонентов пробы проводилось с использованием хроматографической колонки Acquity VEN C18 50 мм с диаметром пор 1.7  $\mu\text{m}$ . В качестве подвижных фаз применялся 0.1% раствор муравьиной кислоты в воде (фаза А) и ацетонитриле (фаза В). Скорость потока составляла 0.4 мл/мин. Масс-спектрометрический анализ проводился в режиме мониторинга множественных реакций. Время анализа составляло 5 мин. Для построения градуировочных кривых использовался раствор фосфатного буфера изотоничный плазме крови. Образцы контроля качества были приготовлены методом добавок.

Валидация методики была проведена по параметрам правильности, прецизионности, селективности, специфичности, воспроизводимости, линейности калибровочной кривой, переноса пробы и нижнего предела количественного определения. Перечисленные валидационные параметры соответствовали требованиям руководства проведения валидации аналитов, являющихся эндогенными соединениям [2].

### Литература

1. Moskaleva N.E. et al. Target metabolome profiling-based machine learning as a diagnostic approach for cardiovascular diseases in adults // *Metabolites*. 2022. Vol. 12. P. 1185.
2. ICH ICH guideline M10 on bioanalytical method validation and study sample analysis // *EMA Guidance Document*. – 2019. – Vol. 44.





## Прямое определение химических форм ртути в твердых образцах методом термического испарения в сочетании с ЭТА-ААС - детектированием

**Бекеша И.А.**

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Институт неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия*

*E-mail: [i.bekesha@g.nsu.ru](mailto:i.bekesha@g.nsu.ru)*

Известно, что подвижность, пути миграции, биологическая доступность и токсичность элемента в природных и техногенных системах зависит от его химического окружения. Поэтому информация о содержании химических форм элемента является более важной, чем данные о суммарном содержании. Среди всего многообразия элементов наибольшую опасность для экосистемы и человека представляет ртуть, которая образует ряд токсичных соединений, поэтому определение ее химических форм — актуальная задача современной аналитической химии.

В современной практике определения химических форм ртути традиционно применяют методы, сочетающие экстракционное извлечение и разделение с применением ВЭЖХ, ГХ и капиллярного электрофореза с последующим элемент-селективным детектированием. Однако, при таком подходе невозможно извлечение в раствор нерастворимых форм ртути, а также не исключена возможность трансформации аналитов в процессе пробоподготовки. Альтернативный вариант — определение химических форм ртути непосредственно из твердой фазы — заключается в испарении химических форм ртути при различных температурах (термическое испарение, ТИ) и их детектировании с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТА-ААС) [1,2].

Анализ данных, полученных различными исследовательскими группами, которые ставили своей целью развитие метода ТИ-ЭТА-ААС, продемонстрировал отсутствие системного подхода к организации аналитической процедуры. Целью настоящей работы являлась оптимизация условий прямого определения химических форм ртути в твердых образцах методом ТИ-ЭТА-ААС.

Ранее в рамках разработки методики была сконструирована и апробирована установка на основе анализатора ртути РА-915+, модернизированная за счет разделения зон испарения и атомизации, что обеспечило возможность реализации программ нагрева образца на стадии испарения с повышением эффективности разделения исследуемых аналитов. Также в отличие от предыдущих исследований, вместо воздуха был использован газ-носитель аргон

В результате проведенных исследований была разработана методика по определению ряда химических форм ртути: хлорида,  $\text{HgCl}_2$ , сульфида,  $\text{HgS}$  и сульфата  $\text{HgSO}_4$ , а также наиболее токсичной формы — хлорида метилртути  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  в твердых природных и техногенных образцах на уровне содержаний от 0.05 до 0.30 мкг (в пересчете на ртуть) с погрешностью 10 - 20 %.

### Литература

1. Shuvaeva O.V., Gustaytis M.A., Anoshin G.N. Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection // *Analytica Chimica Acta*. 2008. Vol. 621, № 2. P. 148–154.
2. Troitskii D.Y. et al. Preliminary exploration of direct mercury speciation in solid samples by using thermal release coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry // *Anal. Methods*. The Royal Society of Chemistry, 2023. Vol. 15, № 7. P. 937–943.





## Оптимизация системы имидазол-RNO в качестве ловушки АФК для оценки эффективности фотосенсибилизаторов

**Бережная А.В.**

*Студент, 3 курс бакалавриата*

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

*биологический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [alenabre15@gmail.com](mailto:alenabre15@gmail.com)*

В последнее время фотодинамическая терапия (ФДТ) становится всё более эффективным методом лечения опухолевых заболеваний. В её основе лежит способность фотосенсибилизатора (ФС) к генерации активных форм кислорода (АФК) при поглощении кванта света. АФК взаимодействуют с различными клеточными компонентами, вызывая апоптоз, некроз и аутофагию [1]. Основной характеристикой фотодинамических свойств ФС является квантовый выход АФК, оценка которого производится косвенным методом с участием эталонного ФС и химической ловушки АФК. К химловушке АФК предъявляются некоторые требования, в частности, отсутствие межмолекулярного взаимодействия с генератором АФК (ФС).

Одними из довольно эффективных ФС являются водорастворимые замещённые металлокомплексы фталоцианинов. В качестве химловушки АФК в воде обычно используют двухкомпонентную систему из имидазола и 4-нитрозо-N,N-диметиланилина (IA-RNO); имидазол образует внутрициклический пероксид при взаимодействии с АФК и реагирует с окрашенным RNO, вызывая его выцветание, по регистрации динамики которого можно судить об эффективности генерации синглетного кислорода ФС [2]. Однако, для данной системы характерны нековалентные взаимодействия между металлокомплексами фталоцианинов и IA. Целью данного исследования являлся подбор таких условий, как концентрация IA, pH раствора и его ионная сила, при которых эффект взаимодействия между ФС и IA был бы минимален. В качестве ФС использовали октакатионный фталоцианин цинка (ZnPc+8).

Мы показали, что IA вызывает bathochromное смещение спектров поглощения и флуоресценции ZnPc+8; также IA является статическим тушителем флуоресценции ZnPc+8, что может быть связано с наличием межмолекулярных координационных и стэкинг-взаимодействий. Кроме того, в комплексе IA-ZnPc+8 происходит значительное усиление скорости фотовыцветания фталоцианина.

Мы смогли существенно ослабить взаимодействие IA с ZnPc+8 за счёт оптимизации концентрации IA (0.5 мМ) и увеличения ионной силы раствора до 10-15 мМ. Важным фактором оказывается природа ионов соли; взаимодействие IA с ZnPc+8 ослаблялось в ряду  $K_2CO_3$ - $KNO_3$ - $KCl$ - $KOH$ - $K_2HPO_4$ - $KH_2PO_4$  и  $CaCl_2$ - $NaCl$ - $NH_4Cl$ - $KCl$ . Также IA не взаимодействует с ZnPc+8 в буферном растворе Бриттона-Робинсона при показателе pH менее 6, однако, в таких условиях наблюдается смещение поглощения RNO в УФ область спектра, что делает химловушку IA-RNO менее удобной в использовании.

### Литература

1. Yoo JO, Ha KS. New insights into the mechanisms for photodynamic therapy-induced cancer cell death. *Int Rev Cell Mol Biol.* 2012;295:139-74.
2. Kraljić, I. and Mohsni, S.E. (1978), A NEW METHOD FOR THE DETECTION OF SINGLET OXYGEN IN AQUEOUS SOLUTIONS. *Photochemistry and Photobiology*, 28: 577-581.





## Разделение искусственных и натуральных подсластителей на разработанных сорбентах различной функциональности в режиме гидрофильной хроматографии

**Бородина А. Ф.**

*Студентка, 5 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 последнее время наблюдается рост использования подсластителей и сахарозаменителей в продуктах питания, как натуральных (сорбит, ксилит, эритрит, маннит, мальтит, изомальт), так и искусственных (аспартам, ацесульфам калия, сахаринат натрия, цикламат натрия, сукралоза). Так как в данный момент продолжается дискуссия о потенциально неблагоприятном влиянии подсластителей и сахарозаменителей на здоровье человека, во многих странах установлена максимально допустимая концентрация данных веществ в напитках и продуктах. Для их определения можно использовать метод гидрофильной хроматографии (ГИХ), так как данные вещества обладают гидрофильной природой. За счет сложного механизма удерживания, реализуемого в ГИХ, возможно одновременное определение подсластителей, имеющих разные физико-химические свойства. Кроме того, в режиме гидрофильной хроматографии возможно одновременное определение сахарозаменителей и сахаров, что является преимуществом по сравнению с ОФ ВЭЖХ.

В работе для разделения модельных смесей искусственных и натуральных сахарозаменителей в гидрофильном режиме использовали два сорбента на основе силикагеля: с амидными функциональными группами, синтезированный по многокомпонентной клик-реакции Уги, и сорбент, модифицированный полиэтиленгликолем; а также сорбент на основе полистирол-дивинилбензола с ковалентно привитым полиэтиленимином и полиэлектролитами.

На сорбенте на основе полимерной матрицы возможно разделить 6 спиртов за 12 мин с эффективностью до 22000 тт/м с использованием подвижной фазы: вода – ацетонитрил, 20:80 об. %. Колонки на основе силикагеля продемонстрировали в 2 раза более высокую эффективность (42000 тт/м) и лучшую симметрию пиков (коэффициенты асимметрии 0.9–1.2) по сравнению с полимерной фазой. На неподвижной фазе с амидными группами удалось разделить многокомпонентную модельную смесь 5 спиртов и 5 сахаров за 30 мин при составе элюента: вода – ацетонитрил, 10:90 об. %. При разделении искусственных сахарозаменителей достигнута эффективность 16000 тт/м на сорбенте с амидными группами. Установлен вклад распределительного и адсорбционного механизмов в удерживание спиртов, используемых в качестве сахарозаменителей.

Таким образом, по отношению к сахарозаменителям наилучшие хроматографические характеристики продемонстрировал сорбент на основе силикагеля с амидными функциональными группами, позволивший также разделить многокомпонентную модельную смесь углеводов и натуральных подсластителей.

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



## Применение изопропанола в препаративной ОФ-ВЭЖХ-УФ для фракционирования фульвокислот и масс-спектрометрический анализ полученных фракций

*Бывшева С.М., Волков Д.С.*

*Студент, 4 курс специалитета*

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

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

Фульвокислоты представляют собой органические смеси чрезвычайной сложности, что существенно усложняет их анализ существующими методами. Препаративная жидкостная хроматография может применяться для разделения фульвокислот на фракции по полярности, позволяя выделить значительные количества фракций (десятки и сотни мг), необходимые для дальнейшего разделения и исследования любыми методами.

В данной работе впервые применяется изопропанол для ОФ-ВЭЖХ разделения фульвокислот. Использование изопропанола вместо более традиционных метанола и ацетонитрила позволяет полностью элюировать фульвокислоты, при этом более безопасно как для исследователя, так и для окружающей среды, что имеет значение при масштабировании от аналитической до препаративной хроматографии. Выделенные фракции существенно различаются по своему молекулярному составу, что подтверждается методами масс-спектрометрии высокого разрешения (МСВР), инфракрасной и флуоресцентной спектроскопии. Согласно оценке молекулярного состава с помощью МСВР, все фракции содержат преимущественно гидролизуемые танины, при градиентном элюировании (рис. 1А) увеличивается доля менее полярных терпеноидов, фенилизопропаноидов и конденсированных танинов (рис. 1В). На основании спектрального анализа установлено, что все фракции содержат соединения как с алифатическими, так и ароматическими структурами с кислородсодержащими функциональными группами (рис. 1С). Фракции, элюирующиеся первыми, имеют характерные полосы полисахаридов; затем возрастает содержание фенольных ароматических соединений с карбоксильными группами; фракции, элюирующиеся последними, обогащены соединениями с высокой степенью алифатичности.

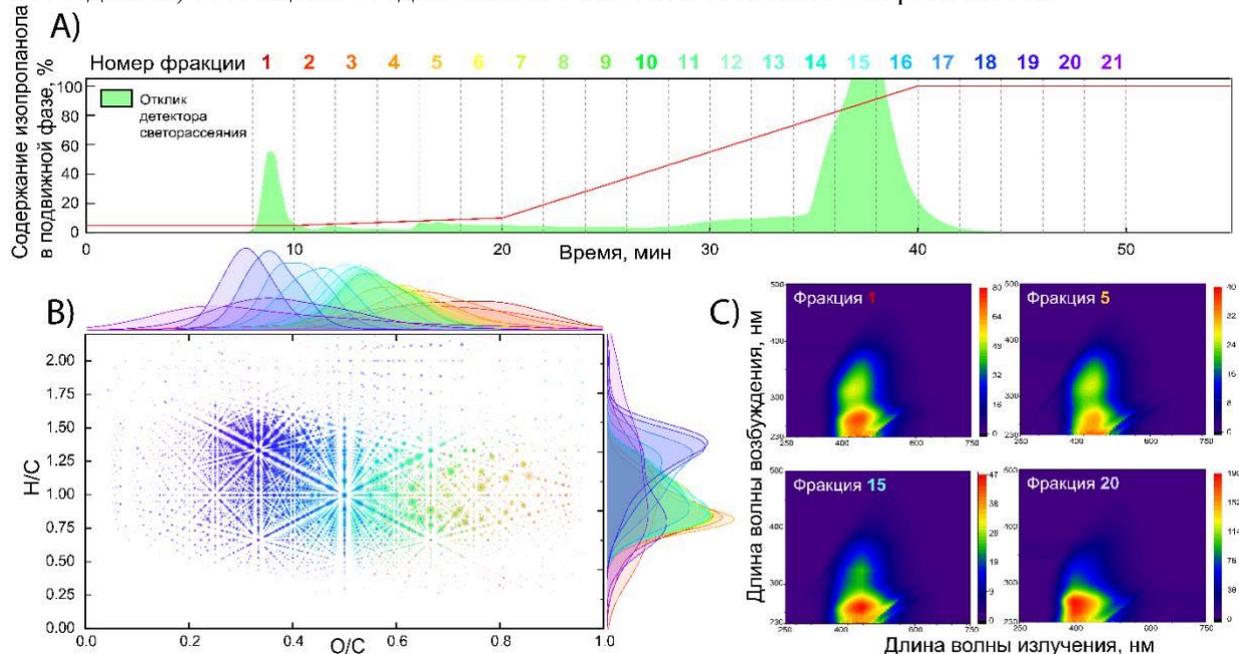


Рис. 1. А Хроматограмма препаративного разделения фульвокислот, В Диаграммы ван Кревелена для молекулярного состава фракций, определенного с помощью МСВР, С Матрицы возбуждение–излучение для фракций

*Работа выполнена при поддержке РФФ 21-73-20202.*



## Микроэкстракционное концентрирование стероидных гормонов с применением имидазолиевых ионных жидкостей

*Василенко М., Арасланова А.Т., Бессонова Е.А., Карцова Л.А.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
химический факультет, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [st112828@student.spbu.ru](mailto:st112828@student.spbu.ru)*

Определяемые аналиты – половые стероидные гормоны, которые являются биологически активными веществами, играющими важную роль в регуляции различных обменных процессов в организме человека и животных. Для лечения целого ряда заболеваний, связанных с эндокринными патологиями, используют их аналоги – синтетические стероидные препараты. Контроль содержания природных и синтетических стероидов является важной задачей как для клинической медицины, так и для экологического мониторинга объектов окружающей среды, и в первую очередь природных вод. Однако, сложность разделения природных и синтетических гормонов из-за их близкого химического строения, низкие уровни концентраций стероидных гормонов в реальных объектах (нг/мл) требуют разработки высокочувствительных и селективных подходов к их извлечению, концентрированию и определению. Современные тенденции в развитии и эволюции методов пробоподготовки – миниатюризация, сочетание жидкостной и твердофазной микроэкстракции, поиск новых селективных и экологически безопасных экстрагентов. В качестве таких экстрагентов особое внимание уделяется ионным жидкостям (ИЖ) благодаря их уникальным физико-химическим свойствам.

Цель данного исследования – выявление аналитических возможностей имидазолиевых ИЖ для извлечения и концентрирования стероидных гормонов из природных объектов методами дисперсионной жидкостной микроэкстракции (ДЖЖМЭ) и магнитной твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) для их последующего определения методом ВЭЖХ. На модельных системах стероидных гормонов (эстрогенов, прогестерона и тестостерона) найдены условия их разделения методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием. Выявлены возможности гидрофобных ионных жидкостей на основе имидазола с различными анионами и длиной алкильного радикала (1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат ( $[C_4MIM][PF_6]$ ), 1-гексил-3-метилимидазолий бис(трифторметилсульфонил)имид ( $[C_6MIM][NTf_2]$ ), 1-гексил-3-метилимидазолия тетрафторборат ( $[C_6MIM][BF_4]$ ) и 1-метил-3-октилимидазолия тетрафторборат ( $[C_8MIM][BF_4]$ ) в качестве экстрагентов в условиях ДЖЖМЭ и ТФМЭ. Установлены и оптимизированы факторы, влияющие на степени извлечения аналитов (содержание ИЖ и диспергирующего растворителя, значение pH матрицы пробы, добавка соли, время экстракции и др.) с применением дизайна эксперимента. Лучшие результаты по степеням извлечения стероидов получены для ИЖ  $[C_6MIM][NTf_2]$  как экстрагента в условиях ДЖЖМЭ с вихревым диспергированием; степени извлечения составили 65-98%. Для проведения магнитной ТФМЭ синтезированы магнитные НЧ на основе магнетита, покрытые силикагелем. Выявлены возможности ИЖ  $[C_8MIM][BF_4]$  в качестве модификатора магнитных НЧ, обеспечивающей высокие степени извлечения стероидов. Показана возможность определения стероидов в выбранных условиях в природных объектах. Найденный режим адаптирован к анализу реальных объектов (природные водные объекты).

*Авторы работы выражают благодарность Ресурсным центрам «Методы анализа состава вещества» и «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование и проведенные исследования.*





## Кремниевые наноточки как люминесцентные реагенты для определения катехоламинов

*Васильева А.А., Фокина А.С., Горбунова М.В., Аняри В.В.*

*Студент, 5 курс специалитета*

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

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

Наноразмерные частицы уже давно зарекомендовали себя как перспективные материалы для целей аналитической химии. В частности, кремниевые наноточки за счет ряда своих свойств становятся все более широко изучаемым объектом и применяются для определения различных веществ: неорганических, органических соединений, а также биологически активных веществ. К одной из важных групп биологически активных веществ относятся катехоламины. Существует большое количество различных методик определения данных веществ с использованием наночастиц металлов, но практически отсутствуют работы, посвященные применению кремниевых наноточек для данной задачи.

Целью данной работы является изучение особенностей взаимодействия кремниевых наноточек с катехоламинами и разработка способа люминесцентного определения катехоламинов.

В результате взаимодействия наночастиц с катехоламинами изменяются формы спектров возбуждения и люминесценции. В случае дофамина происходит уменьшение интенсивности люминесценции при 445 нм, а при взаимодействии наночастиц с норадреналином и адреналином помимо уменьшения интенсивности люминесценции при 445 нм также наблюдается появление максимума при 500 – 510 нм, при этом в случае норадреналина этот эффект наблюдается при меньших концентрациях, чем в случае адреналина.

Проведен выбор условий люминесцентного определения адреналина и дофамина с использованием кремниевых наноточек (SiNPs): pH 10 – 10.5, V(SiNPs) = 1 мл, время взаимодействия SiNPs с дофамином – 20 мин (при нагревании до 40°C), с адреналином – 60 мин. Пределы обнаружения норадреналина, адреналина и дофамина составляют 0,1 мкМ, 0,7 мкМ и 2 мкМ, соответственно.

На примере норадреналина изучено влияние посторонних компонентов. Показано, что определению не мешают эквимольные количества распространенных неорганических ионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) и мешают ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Присутствие тирамина, L-метионина, L-глутамин,  $\beta$ -аланина не мешает определению норадреналина в соотношении 1:1000, а DL-серина и L-гистидина – в соотношении 1:100.

Проведен анализ лекарственных препаратов «Дофамин-Ферейн» (Брынцалов-А ЗАО, Россия), «Адреналина гидрохлорид – Виал» (ВИАЛ, Китай) и «Норадреналин» (ЗАО «ЭкоФармПлюс», Россия), результаты флуориметрического определения хорошо согласуются с данными ВЭЖХ анализа.

На примере норадреналина проведено сравнение аналитических характеристик определения катехоламинов с помощью SiNPs, синтезированных с использованием в качестве восстановителей глюкозы и аскорбиновой кислоты. Показано, что более низкие пределы обнаружения достигаются при взаимодействии катехоламинов с SiNPs, полученных в присутствии аскорбиновой кислоты.

*Работа выполнена в рамках темы по госзаданию АААА-А21-121011990021-7 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.*





## Определение состава гинсенозидов клеточных культур *P. vietnamensis* методов ВЭЖХ-МСВР

Васильева Е.Н.<sup>1</sup>, Ихалайнен Ю.А.<sup>1</sup>, Родин И.А.<sup>1</sup>, Клычников О.А.<sup>2,3</sup>, Лунькова М.К.<sup>3</sup>,  
Тюрина Т.М.<sup>3</sup>

Студентка, 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>Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева Российской Академии Наук,  
Москва, Россия

E-mail: [elizaveta.vasileva@chemistry.msu.ru](mailto:elizaveta.vasileva@chemistry.msu.ru)

*Panax vietnamensis*, или вьетнамский женьшень - ценное лекарственное растение и источник широкого спектра биологически активных соединений, в частности - гинсенозидов, некоторые из которых характерны только для *Panax* spp. [1] и могут рассматриваться как соединения-маркеры этого растения при проведении анализа. Корни *P. vietnamensis* традиционно использовались во вьетнамской традиционной медицине как адаптогенное средство, а также для лечения гепатита, диабета и интоксикации [2]. В современной биотехнологической практике всё чаще прибегают к использованию клеточных культур лекарственных растений, в качестве сырья для продуктов, содержащих биологически-активные компоненты.

В связи с этим определение гинсенозидов является важной аналитической задачей. Использование современных гибридных методов анализа, в особенности хроматомасс-спектрометрии позволяет проводить как количественный, так и качественный анализ женьшень-содержащих образцов. Наиболее распространенным подходом для анализа растительного сырья является ВЭЖХ-МС в варианте с обращено-фазовой хроматографией.

Целью данной работы являлось определение состава гинсенозидов клеточных культур *P. vietnamensis*. Для достижения поставленной цели был проведен анализ спиртовых экстрактов биомассы клеточных культур с использованием ВЭЖХ-МС системы, состоящей из ВЭЖХ совмещенного с масс-спектрометрическим детектором типа "орбитальная-ионная ловушка", оснащенный источником электрораспылительной ионизации и колонки с обращено-фазовым сорбентом. Помимо реальных образцов, для повышения достоверности идентификации был также проведен анализ стандартных образцов гинсенозидов. Анализ проводился в режиме накопления спектров фрагментации в информационно-зависимом режиме, в случае соединений, отсутствующих в библиотеке стандартов - идентификация проводилась на основе масс-спектрометрических и хроматографических характеристик, в том числе, путём сравнения экспериментальных данных с открытыми источниками.

По результатам работы были идентифицированы в экстрактах клеточной биомассы гинсенозиды групп протопанаксадиола (Rb1, Rb2/Rb3, малонил-Rb1 и малонил-Rb2/Rb3), олеаноловой кислоты (R0 и chikusetsusaponin IV) и окотиллола (винагинсенозид R1) и их изомеры.

### Литература

1. Minh Nguyen H. et al. Antimelanogenic Activity of Ocotillo-Type Saponins from *Panax vietnamensis* // *Chemistry & Biodiversity*. 2020. Vol. 17. №. 5. P. e2000037.
2. Banskota A. H. et al. Chemical constituents and biological activities of Vietnamese medicinal plants // *Current topics in medicinal chemistry*. 2003. Vol. 3. №. 2. P. 227-248.





## Разработка нанокapиллярных электрохимических биосенсоров для детектирования глюкозы

*Верховникова Е.Н.<sup>1</sup>, Тимошенко Р.В.<sup>1</sup>, Ерофеев А.С.<sup>1,2</sup>*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

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

В данной работе рассматривается возможность изготовления нанокapиллярного ферментативного электрохимического биосенсора для детектирования глюкозы. Принцип её определения основан на реакции с глюкозооксидазой, где глюкоза окисляется до глюколактона и пероксида водорода.

Электроды на основе стеклянных нанокapилляров используются в качестве биосенсоров для определения различных аналитов, так как просты в изготовлении, обладают высокой чувствительностью, селективностью и малыми размерами.

Перед началом изготовления нанокapиллярного сенсора, методика иммобилизации глюкозооксидазы была воспроизведена на поверхности слюды. Свежесколотые листы слюды (приблизительно 1/1 см) были силанизированы APS, разведенном в деионизированной воде 0,33 об.% по методике, изложенной в статье [1]. Силанизированную слюду промывали в дистиллированной воде и погружали на 12 ч в 2,5%-ный раствор GA в воде. После чего её промывали дистиллированной водой и просушивали под потоком Ar. Далее образцы слюды погружали в раствор глюкозооксидазы в воде (2 мг/мл) на ночь при комнатной температуре [2]. На каждом этапе топография поверхности была исследована методом АСМ.

Оценка топографии поверхности показала, что в процессе иммобилизации фермента мы наблюдаем неровности рельефа, который изменяется по мере модификации поверхности слюды; образуются конгломераты, а также на снимке отчетливо видно равномерное распределение фермента на поверхности слюды.

Данная методика была воспроизведена для функционализации внутренней поверхности нанопипетки. На каждом этапе модификации были записаны циклические вольтамперограммы в НВСС от -800 до 800 мВ (400 мВ/с), относительно Ag/AgCl. После реакции кварца с APS, на поверхности образуются концевые аминогруппы, которые в растворе электролита протонируются, то есть ионный ток при положительных потенциалах значительно увеличился. При сшивке с глутаровым альдегидом ионный ток уменьшается, так как карбонильные группы связываются с положительно заряженными группами APS. После функционализации глюкозооксидазой на циклической вольтамперограмме видно отрицательное выпрямление тока, так как GOx содержит отрицательный заряд.

Таким образом, была показана возможность иммобилизации глюкозооксидазы на внутренней поверхности нанокapилляра для детектирования глюкозы.

### Литература

1. Luda S. Shlyakhtenko, Alexander A. Gall, Alexander Filonov, Zoran Cerovac, Alexander Lushnikov, Yuri L. Lyubchenko Silatrane-based surface chemistry for immobilization of DNA, protein-DNA complexes and other biological materials // Ultramicroscopy. - 2003. - С. 279-287.
2. Sebania Liberto, Filippo Giannazzo, Venera Aiello, Antonino Scandurra, Fulvia Sinatra, Marcella Renis and Manuela Fichera XPS and AFM Characterization of the Enzyme Glucose Oxidase Immobilized on SiO<sub>2</sub> Surfaces // Langmuir. - 2008. - №24. - С. 1965-1972.





## Влияние экстрактивных веществ цветков ноготков лекарственных на функциональные свойства парафармацевтической фитоплёнки

**Вотинцева С.А.**

Студент, 3 курс бакалавриата  
Вятский государственный университет,  
Институт химии и экологии, Киров, Россия  
E-mail: [soffea.inc@gmail.com](mailto:soffea.inc@gmail.com)

В настоящее время разработка полимерных композиционных материалов, в частности топикальных лекарственных форм (ТЛФ), таких как мази, гели, плёнки – актуальное направление в фармацевтической промышленности [1]. Одним из способов модификации функциональных свойств ТЛФ является введение в их состав растительных экстрактов, источников широкого спектра экстрагируемых биологически активных веществ (БАВ). БАВ позволяют улучшать свойства ТЛФ посредством межмолекулярных взаимодействий с полимерной матрицей; пластификации. В результате модификации расширяется область медицинского применения ТЛФ, так как БАВ обладают разнообразным терапевтическим действием [2]. Перспективным сырьём для получения ТЛФ, содержащих в своём составе БАВ с ранозаживляющим действием, являются цветки ноготков лекарственных.

В настоящем исследовании в качестве полимерной основы ТЛФ использовали поливиниловый спирт (098-15(G)) (6 %) и пищевой желатин марки П-11 (0.5 %). Для модификации функциональных свойств и обеспечения ранозаживляющего действия в полимерную основу ТЛФ вводили водный экстракт из цветков ноготков лекарственных (92.1 %); для антисептического эффекта – раствор коллоидного серебра (1 %); для пластификации – глицерин (ГОСТ 6259-75) (0.4 %).

Цель работы заключалась в исследовании влияния экстрактивных веществ водного извлечения цветков ноготков лекарственных на функциональные свойства парафармацевтических фитоплёнок (ПФП).

Изготовление ПФП и оценку их функциональных свойств (влагопоглощение, паропроницаемость, растворимость) проводили по отработанным ранее методикам [3].

По результатам исследования было установлено, что введение в состав ПФП водного извлечения ноготков лекарственных улучшает в сравнении с контрольным образцом влагопоглощение и растворимость, предположительно в связи с высоким содержанием гидрофильных гидрокси-полифенольных групп экстрагируемых БАВ; незначительно снижает паропроницаемость, что возможно связано с высоким содержанием в экстрагируемых БАВ дубильных веществ, способствующих образованию дополнительных внутримолекулярных связей и уплотнению структуры ПФП. Согласно полученным данным влагопоглощение ПФП на всех сроках наблюдений (15, 30, 45, 60 мин) было выше контроля в среднем на 244%; растворение ПФП в течение 24 ч происходило быстрее, чем в контроле (4 %); паропроницаемость ПФП составила  $337 \pm 35$  г/м<sup>2</sup>, что на 47 % ниже, чем у контрольного образца плёнки ( $499 \pm 38$  г/м<sup>2</sup>).

В целом результаты свидетельствуют о целесообразности введения водных извлечений цветков ноготков лекарственных с целью модификации функциональных свойств ПФП с ранозаживляющим действием.

### Литература

1. Osi B., Khoder M., Al-Kinani A.A., Alany R.G. Pharmaceutical, biomedical and ophthalmic applications of biodegradable polymers (BDPs): literature and patent review // *Pharm. Dev. Technol.* 2022. Vol. 27. No. 3. P. 341–344.
2. Chen Z., Farag M.A., Zhong Z. et. al. Multifaceted role of phyto-derived polyphenols in nanodrug delivery systems. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2021. Article No. 113870.
3. Товстик Е.В., Вотинцева С.А. Разработка рецептуры и оценка функциональных свойств биодegradуемого полимерного материала медицинского назначения // Студент. Наука. Регион : Сборник материалов II Региональной антиконференции, Киров, 10 ноября 2023 г. Киров: МЦИТО, 2023. С. 383–389.





**Выбор оптического материала измерительной ячейки для одновременного определения ионола и карбонильных соединений в трансформаторном масле методом ИК-спектроскопии**

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

*Студентка, 1 курс магистратуры*

*Югорский Государственный Университет,*

*Высшая нефтяная школа, Ханты-Мансийск, Россия*

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

В качестве изоляционной и охлаждающей жидкости в масляных высоковольтных оборудовании используется трансформаторное масло, которое, в свою очередь, определяет срок эксплуатации самого трансформатора [1]. Для исключения аварийных ситуаций, важно регулярно проверять качество масла и проводить его замену при необходимости, чтобы обеспечить эффективную работу трансформатора и увеличить срок его службы. Химический состав изоляционных масел должен строго соответствовать ГОСТ Р 54331-2011. Важными показателями качества трансформаторного масла являются значение кислотного числа и содержание антиокислительной присадки-ионола. В настоящее время для определения этих показателей качества трансформаторного масла используют титрование, ИК-спектроскопия и различные варианты хроматографии. Ранее была разработана ИК-спектроскопическая методика одновременного определения ионола и карбонильных соединений в трансформаторном масле, исключающее титрование. В настоящее время, для регистрации ИК-спектров используется разборные жидкостные кюветы с окнами из ZnSe или галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов, что имеет ряд недостатков. Так как использование измерительных ячеек однократного применения представляется более эффективным, цель работы заключается в выборе доступного и недорогого оптического материала для использования в измерительных ячейках однократного применения, обладающих областями прозрачности в диапазоне от  $1700\text{-}1750\text{ см}^{-1}$  и  $3650\text{ см}^{-1}$  методом ИК-спектрометрии.

ИК-спектры объектов анализа регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре FT-801 (Simex), в режиме пропускания в спектральном диапазоне  $4000\text{-}600\text{ см}^{-1}$ , 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 одноразовую кювету с окнами из кварца, стекла, поливинилхлорида, тефлоновой и фторопластовой пленки, полистирола и полипропилена.

В результате регистрации ИК-спектров поглощения перечисленных выше материалов было установлено, что стекло и кварц не могут быть использованы для измерения поглощения в области  $1710\text{-}1740\text{ см}^{-1}$ , сложностей в работе с ними и высокой стоимости. Также использование ПВХ, тефлоновой ленты, полистирола и фторопласта невозможно из-за их высокого поглощения инфракрасного излучения на нужных длинах волн. Наиболее удовлетворительные результаты были получены при исследовании пропускания полипропиленовой пленки, которая обладает низким уровнем поглощения, сопоставимым с эталонным бромидом калия на нужных длинах волн, а также имеет невысокую стоимость и широкую доступность.

*При поддержке Фонда содействия инновациям «Умник» № 18599ГУ/2023.*

#### **Литература**

1. Rafiq M., Shafique M., Azam A., Ateeq M. Transformer oil-based nanofluid: The application of nanomaterials on thermal, electrical and physicochemical properties of liquid insulation-A review // Ain Shams Engineering Journal. 2021. Vol. 12, Is. 1. P. 555-576.





**Электрохимические и аналитические возможности вольтамперометрического сенсора на основе тритерпеноид-оксида графена для хирального анализа пропранолола**

**Гайнанова С.И., Абрамов И.А., Загитова Л.Р.**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Уфимский университет науки и технологий,*

*Институт химии и защиты в чрезвычайных ситуациях, Уфа, Россия*

*E-mail: [svetlanaga07@gmail.com](mailto:svetlanaga07@gmail.com)*

Начиная с 60-х годов прошлого века  $\beta$ -адреноблокаторы применяются в клинической практике для лечения широкого спектра сердечно-сосудистых заболеваний. К группе данных препаратов относится пропранолол (Проп).

В ходе клинических исследований было доказано, что S-Проп в 179 раз более эффективен, чем R-Проп. В последнее время энантиоочищенные лекарственные препараты составляют большую часть из одобренных для терапии во всем мире. Их применение позволяет назначать более низкие дозы и, таким образом, повышать терапевтическую эффективность. В связи с этим, хиральный анализ становится неотъемлемой частью фармацевтического анализа, где энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС) играют важную роль благодаря простой конструкции и экспрессности анализа.

Наше исследование направлено на разработку ЭВС на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ) и нового гибридного материала – тритерпеноид-оксид графена для распознавания и определения энантиомеров Проп. Бетулоновая кислота (БетК) относится к классу пентациклических тритерпенов ряда лупана и используется в качестве хирального селектора, а оксид графена (ОГ) в качестве углеродной матрицы в составе чувствительного слоя.

В ходе эксперимента была проведена ковалентная функционализация ОГ-БетК и разработана методика нанесения данного материала на поверхность СУЭ. С помощью ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии доказана эффективность ковалентной функционализации ОГ-БетК. По данным циклической вольтамперометрии с использованием стандартной редокс системы установлено влияние состава чувствительного слоя на аналитический сигнал. Эффективная площадь поверхности сенсора увеличивается в ряду: СУЭ/БетК ( $0.36 \pm 0.04 \text{ mm}^2$ ) < СУЭ ( $4.97 \pm 0.05 \text{ mm}^2$ ) < СУЭ/ОГ-БетК ( $5.43 \pm 0.06 \text{ mm}^2$ ) < СУЭ/ОГ ( $6.39 \pm 0.05 \text{ mm}^2$ ) < СУЭ/ОГ/ОГ-БетК ( $6.66 \pm 0.04 \text{ mm}^2$ ). Механизм распознавания основан на различиях в энергиях взаимодействия R- и S-Проп с хиральным селектором БетК, что подтверждено квантово-химическими расчетами. На конечном сенсоре (СУЭ/ОГ/ОГ-БетК) коэффициент энантиоселективности ( $I_S/I_R$ ) достигает 1.30, разность потенциалов составляет 30 мВ.

Сенсор позволяет проводить количественный анализ энантиомеров Проп в линейном диапазоне концентраций 5-400 мкМ. Рассчитанный по 3S-критерию предел обнаружения составил 0.39 и 0.5 мкМ, предел количественного обнаружения был рассчитан по 10S-критерию и составил 1.3 и 1.7 мкМ для S- и R- Проп, соответственно.

С помощью метода «введено-найдено» проведено определение энантиомеров Проп в составе реальных биологических объектов – мочи и плазмы крови человека. Относительное стандартное отклонение (RSD) в биологических жидкостях не превышало – 4.3 % для обоих энантиомеров, что указывает на корректность и достоверность определения энантиомеров Проп в реальной матрице. Состав смеси энантиомеров Проп определен с помощью регрессионного анализа путем варьирования массового содержания, все образцы тестового набора идентифицированы правильно с RSD менее 3.9 %. Таким образом, ковалентная функционализация ОГ-БетК улучшает электрохимические и аналитические характеристики сенсора, что даёт возможность его использования для количественного хирального анализа Проп.

*Исследование выполнено за счет регионального гранта Главы Республики Башкортостан 032-ХФ-АХ-ГБ-23. (Соглашение №1 от 14.08.2023)*





**Сравнение потенциометрических характеристик покрытий  
электрополимеризованных красителей, полученных из глубоких эвтектических  
растворителей и водных буферных систем**

**Галимзянова Г.И., Сорвин М.И., Евтюгин Г.А.**

*Аспирант, 2 года обучения*

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

*E-mail: [galimzyanova98@mail.ru](mailto:galimzyanova98@mail.ru)*

Потенциометрия - привлекательный инструмент для электроанализа, поскольку позволяет определять широкий спектр ионов в бестоковом режиме с минимальными требованиями к измерительному оборудованию. Электроактивные полимеры с обратимыми редокс-характеристиками позволяют создавать твердоконтактные потенциометрические сенсоры и биосенсоры, чувствительные к электрохимически активным анализам. Использование полимерных форм фенотиазиновых красителей улучшает аналитические и операционные характеристики таких сенсоров, обеспечивает их компактность и возможность применения вне химической лаборатории.

Устойчивость модифицирующего полимерного покрытия – одно из основных условий его использования в составе твердоконтактных сенсоров. Особое внимание уделяют рН-чувствительности потенциала полимерных пленок, поскольку многие из них (полианилин) демонстрируют характеристики электронного обмена, зависящие от рН пробы. Для оценки обратимости электронообменных процессов и сигнала сенсора используют диффузионно свободные редокс-индикаторы, среди которых наиболее известны смеси ферро- и феррицианида калия.

Нами проведено исследование электрохимических характеристик продуктов электрополимеризации фенотиазиновых, феноксазиновых и акридиновых красителей из глубоких эвтектических растворителей (ГЭР). Выбор ГЭР как среды для полимеризации обусловлен их низкой токсичностью, биоразлагаемостью и возможностью повысить концентрацию мономера на стадии полимеризации по сравнению с традиционными водными средами. Полимеризацию проводили на печатных углеродных электродах из минимального объема раствора мономера. Использование четырехпроходной трафаретной печати с нанесением блока трех электродов на поликарбонатную пленку с серебряными проводящими дорожками позволило добиться высокой воспроизводимости основных характеристик электродов при низкой себестоимости изготовления, что важно для создания портативных измерительных приборов для проведения анализа во внелабораторных условиях. Рабочий электрод модифицировали слоем электрополимеризованных красителей (тионин, Азур С, Нейтральный красный, Нильский синий или профлавин) путем многократного циклирования потенциала в 0.1 М растворе мономера. В качестве реакционной среды использовали два состава ГЭР: смесь глюкозы, моногидрата лимонной кислоты и воды в молярном соотношении 1:1:5, и смесь холин хлорида и мочевины в молярном соотношении 1:2 (релин). Были подобраны оптимальные условия получения устойчивых покрытий с воспроизводимыми характеристиками. Последующее сравнение равновесных потенциалов покрытий и их обратимости проводили в сравнении с аналогичными покрытиями, электрополимеризованными из водных буферных растворов мономеров.

Были исследованы рН-зависимость и обратимость равновесного потенциала полученных твердоконтактных сенсоров в смесях ферро- и феррицианида калия. Все полученные сенсоры обладали хорошей обратимостью сигнала (наклон линейной части от 57 до 64 мВ/рС). Диапазон линейности рН-зависимости потенциала (обычно от 2.0 до 5.0) был шире для покрытий, модифицированных из водных сред. Наклон зависимости соответствовал обратимой реакции переноса двух электронов на мономерный структурный фрагмент полимера.

*Исследования выполнены при поддержке гранта РНФ 23-13-00163*



## Определение фенил- и индолкарбоновых кислот методом капиллярного электрофореза с использованием ковалентных покрытий на основе имидазола

Ганиева А. Ш., Андросова А.В., Карцова Л.А.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,  
химический факультет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st110520@student.spbu.ru](mailto:st110520@student.spbu.ru)

Продукты метаболизма триптофана в организме человека – фенил- и индолкарбоновые кислоты – являются биомаркерами различных заболеваний: аденокарциномы поджелудочной железы и карциномы протоков молочной железы, гипертонии, заболевания почек и др. При ранней диагностике и мониторинге подобных патологий концентрации целевых аналитов в биологических жидкостях крайне низкие (~ нг/мл и мкг/мл), что требует разработки высокочувствительных и селективных методик их определения. В настоящее время для этой цели активно востребован метод капиллярного электрофореза. Применение различных модификаторов позволяет контролировать селективность разделения близких по структуре аналитов, а реализация внутрикапиллярного концентрирования значительно снижает пределы их обнаружения. Среди различных по природе модификаторов большой интерес представляют имидазолиевые ионные жидкости. Формирование ковалентных покрытий кварцевого капилляра на основе имидазолиевого катиона приводит к обращению электроосмотического потока, что позволяет проводить экспрессный анализ кислотных аналитов, а дополнительные взаимодействия с имидазолиевым кольцом (электростатические,  $\pi$ - $\pi$  – взаимодействия, образование водородных связей) приводят к росту селективности разделения аналитов.

Цель данного исследования – синтез ковалентного покрытия стенок кварцевого капилляра на основе имидазолиевого катиона и выявление его возможностей для селективного разделения и онлайн концентрирования фенил- и индолкарбоновых кислот методом капиллярного электрофореза.

На полученном ковалентном покрытии генерировался анодный электроосмотический поток при  $\text{pH}=2$ , что являлось подтверждением формирования ковалентного покрытия, которое оставалось стабильным при проведении более 40 анализов (схема синтеза представлена на рис. 1).

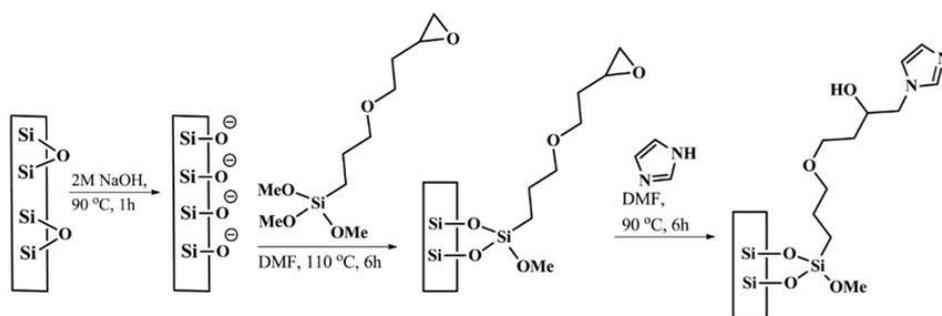


Рис. 1. Схема синтеза ковалентного покрытия на основе имидазолиевого катиона

Найдены и оптимизированы условия (концентрация и  $\text{pH}$  фонового электролита, природа и объем органической добавки) разделения 10 кислот – маркеров различных заболеваний – методом капиллярного электрофореза: 10 мМ фосфатный буферный раствор,  $\text{pH}=4.2$  с 10 % (по объему) добавкой ацетонитрила. Факторы разрешения составили 1.6 – 5.5, пределы обнаружения варьировались от 1.4 до 19 мкг/мл. Для снижения ПО реализован вариант онлайн концентрирования (стэкинг с усилением поля) со значениями факторов концентрирования 10 - 25.



## Микроэкстракционное выделение фурановых производных из трансформаторного масла для их хроматографического определения

*Годунов П.А., Шишов А.Ю., Булатов А.В.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

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

*E-mail: paulgodunov@yandex.ru*

Состояние электрических трансформаторов в процессе их эксплуатации оценивается путем определения содержания фурановых производных в трансформаторном масле. Стадия пробоподготовки при определении фурановых производных в трансформаторном масле включает в себя их выделение методом жидкостно-жидкостной экстракции, т.к. матричные компоненты пробы оказывают мешающее влияние на определение аналитов. Классическая жидкостно-жидкостная экстракция предполагает большой расход токсичных органических растворителей. Также в ряде случаев пробоподготовка является длительной и трудоемкой. Общим трендом в современной аналитической химии является миниатюризация процедур анализа и обеспечение их экологической безопасности. В этом направлении новые возможности открывают методы жидкостной микроэкстракции с применением экстрагентов нового поколения.

В данной работе был разработан способ хроматографического определения фурановых производных в трансформаторном масле с предварительным микроэкстракционным выделением аналитов в эвтектический растворитель (ЭР). В качестве экстрагентов для выделения фурановых производных были предложены и изучены трёхкомпонентные ЭР на основе четвертичной аммонийной соли, воды, полиспиртов, сахаров, мочевины, карбоновых кислот и их производных. Массоперенос аналитов из фазы трансформаторного масла в фазу ЭР был достигнут за счет проведения дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции с вихревым диспергированием. Для определения фурановых производных в экстрактах был использован метод высокоэффективной жидкостной хроматографией с ультрафиолетовым детектированием, который обеспечил требуемую чувствительность. Разработанный способ пробоподготовки позволяет избежать применение токсичных органических растворителей, сократить время анализа, расход реагентов и образующихся отходов.

*Годунов П.А. выражает благодарность Санкт-Петербургскому государственному университету за финансирование данного исследования (ID проекта в системе Pure СПбГУ 115679504). Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ.*





## Электрохимический сенсор для регистрации окислительного повреждения ДНК на основе полипрофлавина из глубоких эвтектических растворителей и водных сред

*Гойда А.И., Порфирьева А.В., Евтюгин Г.А.*

*Аспирант, 3 год обучения*

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

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

Глубокие эвтектические растворители перспективны для применения в различных областях аналитической химии как доступная и нетоксичная альтернатива традиционным органическим растворителям. Окислительное повреждение ДНК вызывается активными формами кислорода (АФК), генерируемыми в эндогенных и экзогенных условиях. Избыточное количество экзогенного пероксида водорода является индикатором загрязнения окружающей среды, окислительное повреждение ДНК может также служить мерой общей токсичности загрязнения. Электроактивные полимеры получают методом электрополимеризации из растворов мономеров на поверхности преобразователей сигнала. Они сохраняют медиаторные свойства в составе модифицирующих покрытий электрохимических сенсоров и способны накапливать ДНК в процессе получения. Взаимодействие ДНК в составе биосенсора с АФК изменяет токи, относимые к мономерным и полимерным формам красителей фенотиазинового и акридинового ряда. Это позволяет использовать их для вольтамперометрической регистрации повреждения ДНК. Изменения структуры ДНК в составе биосенсора при ее окислительном повреждении может быть также зафиксировано с помощью спектроскопии электрохимического импеданса по изменению сопротивления переноса заряда и емкости поверхностного слоя.

Нами получено новое модифицирующее покрытие на основе акридинового красителя профлавина, электрополимеризованного из природного глубокого эвтектического растворителя (ПГЭР) на поверхности печатного углеродсодержащего электрода с целью электрохимической регистрации окислительного повреждения ДНК. Полипрофлавин электрохимически синтезировали из его 0.1 М раствора в ПГЭР, состоящем из моногидрата лимонной кислоты, глюкозы и воды, смешанных в мольном соотношении 1:1:6. Свойства полипрофлавина, полученного из ПГЭР, сравнивали с покрытием, полученным аналогичным образом из водного буферного раствора. Лучшие результаты наблюдали при использовании потенциостатического режима электрополимеризации в среде ПГЭР и потенциодинамического - в водной среде. При переносе электрода, модифицированного полипрофлавином, в буферный раствор, не содержащий мономера, на вольтамперограммах наблюдали одну пару пиков полимерной формы профлавина. Изучены различные методики стабилизации сигнала, такие как многократное циклирование потенциала в капле раствора (100 мкл) и инкубирование сенсора в буферном растворе в режиме разомкнутой цепи. Установлено различие электрохимических характеристик, определяющих лимитирующую стадию электродной реакции и ее механизм для покрытий полипрофлавина, синтезированных из ПГЭР и водных сред.

Для получения ДНК-сенсора использовали коммерчески доступную ДНК тимуса теленка. На рабочую поверхность электрода, модифицированного полипрофлавином из водной среды или ПГЭР, капельно наносили 2 мкл раствора ДНК, 1 мг/мл, высушивали на воздухе или выдерживали 10 мин без высыхания. Сигналом служило изменение редокс-токов полипрофлавина и сопротивления переноса заряда. Включение нативной ДНК в поверхностный слой биосенсора снижало токи пика полипрофлавина. Термическая денатурация или химическое окисление приводили к нарушениям в нативной структуре ДНК, и изменению регистрируемых токов или сопротивления переноса заряда редокс-активного полимерного покрытия в соответствии с интенсивностью воздействия.

*Исследования выполнены при поддержке гранта РФФ 23-13-00163.*





## Кинетическая селективность разделения энантиомеров аминокислот в хиральной хроматографии

Гончаров А.Ю., Лузанова В.Д., Нестеренко П.Н.

Студент, 3 курс специалитета

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

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

Разделение и определение оптических изомеров аминокислот является актуальной аналитической задачей в биоанализе, фармакологии и других областях науки. Одним из наиболее известных методов разделения энантиомеров является ВЭЖХ с использованием хиральных неподвижных фаз. Энантиоселективность разделения зависит от различных факторов, большей частью, термодинамических, однако в некоторых случаях особую роль играют кинетические эффекты, изучение которых явилось целью данного исследования.

Работа выполнена на жидкостном хроматографе SCL-10A со спектрофотометрическим детектором SPD-10Avp (Shimadzu, Япония). Использована хиральная хроматографическая колонка Nautilus-E CSP (250 x 4,0 мм, 10 мкм) с силикагелем с привитым эремомицином (БиоХимМак СТ, Москва) [1]. Эксперименты проводили в изократическом варианте ОФ ВЭЖХ. В качестве элюента применяли смесь вода-метанол (1:1). В работе использовали растворы х.ч. рацематов и индивидуальных энантиомеров L-Phe и D-Phe (Реахим, Россия), приготовленные по точным навескам.

В случае рацемата D,L-Phe для обоих изомеров получена гиперболическая зависимость с минимумом при сравнительно высокой скорости потока элюента  $u$  (мм/с), что не соответствует классической кривой Ван-Деемтера для ВЭЖХ. Полученные кривые были сравнены с таковыми для чистых изомеров.

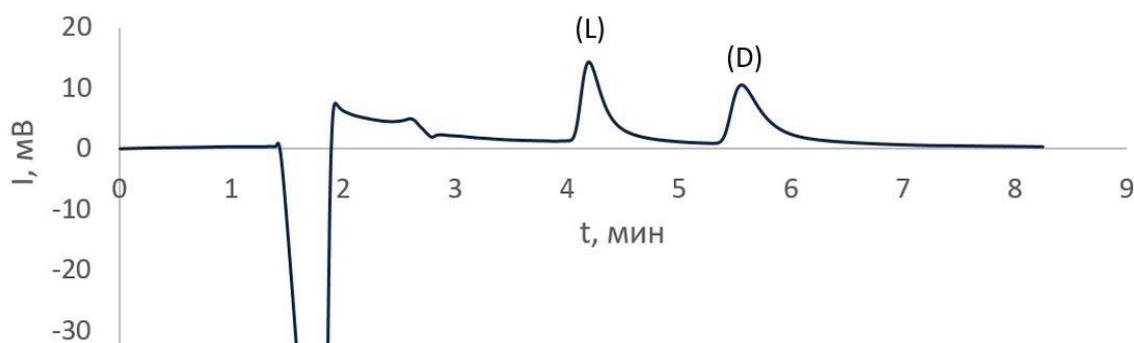


Рис. 1. Хроматограмма разделения энантиомеров Phe. Скорость потока 1,0 мл/мин

Построены зависимости  $t'_R$  от  $u$  для рацемической смеси и чистых энантиомеров. Наблюдается уменьшение значений исправленного объёма удерживания по мере роста скорости потока элюента по линейному закону. Также получена зависимость селективности разделения энантиомеров от  $u$ , имеющая выраженный максимум и свидетельствующая о наличии явного эффекта кинетической селективности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-03-00584).

### Литература

1. Sarvin N., Puzankov, R., Vasiyarov, G., Nesterenko, P.N., Staroverov, S.M. Silica immobilised chloro- and amido- derivatives of eremomycin as chiral stationary phases for the enantioseparation of amino acids by reversed-phase liquid chromatography. *Molecules* **2023**, V.28, (1), 85.





**Магнитная твердофазная экстракция с диспергированием магнитного сверхсшитого полистирола углекислым газом для выделения амфениколов из мёда и молока перед их ВЭЖХ-МС/МС определением**

**Гончаров Н.О.<sup>1</sup>, Лазаревич Т.В.<sup>1</sup>, Мелехин А.О.<sup>2</sup>, Толмачева В.В.<sup>1</sup>, Аняри В.В.<sup>1</sup>, Дмитриенко С.Г.<sup>1</sup>**

*Аспирант, 2 год обучения*

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

<sup>2</sup>*Федеральный центр охраны здоровья животных, Москва, Россия*

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

При определении лекарственных веществ в пищевых продуктах стадия пробоподготовки зачастую является наиболее трудоёмкой. Её упрощение приводит к ускорению и удешевлению анализа. Поэтому разработка эффективных и экологически безопасных способов пробоподготовки является актуальной задачей аналитической химии. Одним из современных и активно развивающихся методов пробоподготовки является магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ). В её основе лежит использование магнитных сорбентов, которые могут быть легко и быстро отделены от раствора при помощи внешнего магнитного поля. Развитие метода в настоящее время идёт по двум направлениям: синтез и исследование новых магнитных сорбентов, а также разработка новых способов осуществления МТФЭ. Среди последних вызывает интерес МТФЭ с диспергированием сорбента углекислым газом. При её использовании отсутствует необходимость в механическом перемешивании, так как оно осуществляется за счёт пузырьков углекислого газа, образующихся в результате кислотно-основной реакции. В результате процедура выделения веществ упрощается, а в растворе создаётся буферная смесь, обеспечивающая требуемый рН и ионную силу, что положительно сказывается на эффективности извлечения аналитов.

В качестве сорбента для проведения МТФЭ с диспергированием сорбента углекислым газом предложено использовать магнитный сверхсшитый полистирол (МССПС). В качестве объектов исследования выбраны амфениколы – класс антибактериальных препаратов, применяемых в ветеринарии. Их остатки в пищевых продуктах представляют потенциальную угрозу для здоровья человека.

Цель работы состояла в разработке способа ВЭЖХ-МС/МС определения амфениколов в мёде и молоке после их выделения на МССПС в методе МТФЭ с диспергированием сорбента углекислым газом. Разработаны способы выделения амфениколов из мёда и молока. В случае определения аналитов в мёде использовали таблетки массой 1.5 г, содержащие 20 мг сорбента, гидрокарбонат натрия, лимонную кислоту в мольном соотношении 3:1 и ацетонитрил в качестве связующего компонента. В случае определения антибиотиков в молоке белки предварительно отделяли посредством добавления кислоты и в оставшуюся сыворотку добавляли таблетки массой 1 г и содержащие 20 мг МССПС и гидрокарбонат натрия, смоченные ацетонитрилом. 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 амфениколов (степени выделения в случае мёда: 92–106 % и молока: 92–105 %) и хорошую воспроизводимость (в случае мёда:  $s_r \leq 0.15$ , в случае молока  $s_r \leq 0.14$ ). Матричный эффект для всех веществ был меньше 20 %. Правильность предложенного способа определения подтверждена методом «введено-найдено».

*Работа выполнена в рамках темы по госзаданию АААА-А21-121011990021-7 и в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».*





## Оптимизация индикаторного метода количественного определения кислотно-основных центров на поверхности оксидных материалов

Горбунов П.Е.<sup>1,2</sup>, Пономарёва А.Н.<sup>1</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,

Отдел производства радиофармпрепаратов, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st085904@student.spbu.ru](mailto:st085904@student.spbu.ru)

В настоящее время в радиомедицине стремительно развивается направление исследования радионуклидных генераторов, в том числе получение радиофармпрепаратов на основе  $^{68}\text{Ga}$ . В литературе заявлено множество систем для генераторов  $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$  с целью применения в ПЭТ-диагностике [1]. Одним из наиболее актуальных сорбентов для сепарации ионов в генераторе является сложный оксид  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Его выбор обусловлен высокими сорбционными характеристиками, радиационной стойкостью и кислотно-основными характеристиками. Однако, необходим метод, который сможет предсказать эффективный состав материала, чтобы десорбция  $^{68}\text{Ge}$  с периодом полураспада  $T_{1/2}=270.8$  дней была минимальной ( $<10^{-5}$  %).

Лучше всего реакционную активность твердого тела в рамках донорно-акцепторных взаимодействий описывают его кислотно-основные свойства на поверхности. Получить их распределение можно с помощью индикаторного метода [2]. Он основан на спектрофотометрическом определении изменения концентрации молекул-индикаторов, которые сорбируются на поверхности материала. А.П. Нечипоренко усовершенствовал метод, введя поправку на изменение pH при сорбции молекул. Однако, данная поправка приводит к увеличению погрешности ввиду увеличения количества измерений.

В данной работе была использована модификация индикаторного метода К. Танабе для изучения разделения ионов  $\text{Ge}^{4+}/\text{Ga}^{3+}$  в сложных оксидных системах разного состава  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . При измерении концентрации до и после проведения сорбции в систему были предварительно введены буферные растворы для нивелирования изменения экстинкции раствора при изменении pH. Результаты измерений представлены на рис. 1.

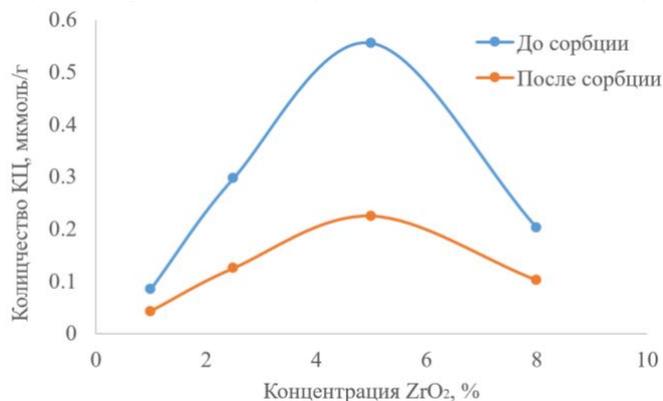


Рис. 1. Зависимость количества кислотных центров на поверхности адсорбента до и после адсорбции при  $\text{pK}_a=0.85$

Зависимость указывает на максимальную сорбцию  $\text{Ge}^{4+}$  в образце, допированном 5 мол. %  $\text{ZrO}_2$ . Результат коррелирует с уже ранее полученными эмпирическими данными при изучении радионуклидной системы  $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$  [1].

### Литература:

1. Dash A, Chakravarty R. Radionuclide generators: the prospect of availing PET radiotracers to meet current clinical needs and future research demands. Am J Nucl Med Mol Imaging. 2019
2. Нечипоренко, А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Лань, 2022. — ISBN 978-5-8114-2309-5





## Синтез молекулярно-импринтированного полианилина, селективного к зеараленону

*Горло В.Д., Бирюков И.Р., Меняйло И.Е., Пиденко С.А.*

*Студентка, 4 курс бакалавриата*

*Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского,*

*Институт химии, Саратов, Россия*

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

Зеараленон (ЗЕА) – нестероидный эстрогенный микотоксин, продуцируемый многочисленными видами плесневых грибов рода *Fusarium*, является загрязнителем сельскохозяйственных культур и продуктов на их основе. Актуальность совершенствования методов определения ЗЕА обусловлена его высокой токсичностью (ЛД50 для мышей – 500 мг/кг), а также распространённостью среди злаковых культур, произрастающих на территории Российской Федерации. В ЕАЭС предельно допустимым уровнем содержания ЗЕА в злаковых культурах является 1,0 мг/кг [1].

Для сорбции и выделения ЗЕА перспективно использование селективных сорбентов на основе молекулярно-импринтированных полимеров (МИП), характеризующихся наличием сайтов связывания, соответствующих структуре молекулы шаблона, что позволяет увеличить эффективность сорбции целевой молекулы [2]. Нано и микрочастицы оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) широко применяются в качестве носителей МИП сорбентов, что обусловлено их высокой химической стабильностью, высокой удельной площадью поверхности, а также коммерческой доступностью. Полианилин (ПАНИ) является одним из наиболее изученных и распространенных полимеров, используемых для создания МИП, что связано с его безопасностью для окружающей среды, низкой стоимостью и стабильностью в течение длительного времени [3]. Образование комплекса функциональный мономер анилина-молекула шаблона происходит за счёт водородных связей. Использование в качестве молекул шаблона ЗЕА при синтезе МИП нежелательно из-за его токсичности и высокой стоимости. Микотоксин может быть заменен на менее токсичные структурные аналоги, например производные кумарина.

Цель работы - синтез селективных сорбентов на основе импринтированного ПАНИ с использованием 4-гидроксикумарина (4-ГК) в качестве молекулы шаблона на поверхности  $\text{SiO}_2$  и изучение их сорбционных свойств. Изучено влияние условий очистки матрицы от молекулы шаблона и влияние pH на эффективность и специфичность извлечения молекулы шаблона. Показана возможность использования ПАНИ МИП для сорбции 4-ГК из модельных растворов (ИФ=3.1), а также возможность извлечения ЗЕА из искусственно загрязненного экстракта пшеницы (степень извлечения на уровне 58 %).

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

### Литература

1. Технический регламент Таможенного союза “О безопасности зерна” (ТР ТС 015/2011). 2011
2. Janczura M., Luliński P., Sobiech M. Imprinting technology for effective sorbent fabrication: Current state-of-art and future prospects // *Materials*. 2021. Vol. 14, № 8. P. 1850.
3. Presnyakov K. Y., Pidenko P. S., Pidenko S., Biryukov I. R., Burmistrova N. A. Molecularly imprinted polyaniline: Synthesis, properties, application. A review // *Изв. Саратовского государственного университета. Нов. сер. Сер.: Химия. Биология. Экология*. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 142-149.



**Определение дофамина по люминесцентной реакции с флуорескамином****Громова С.А., Горбунова М.В., Аняри В.В.***Студент, 2 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [sofya.gromova.2004@mail.ru](mailto:sofya.gromova.2004@mail.ru)*

Катехоламины – это биогенные физиологически активные вещества, которые служат химическими посредниками и «управляющими» молекулами (медиаторами и нейrogормонами) в межклеточных взаимодействиях у человека и животных. Наиболее известные представители катехоламинов – дофамин, адреналин и норадреналин. Изменения в метаболизме катехоламинов приводят к ряду серьёзных заболеваний, связанных с нарушением работы головного мозга и центральной нервной системы. Выявление снижения или повышения концентрации катехоламинов в организме позволяет на ранних стадиях диагностировать различные болезни и предотвращать их развитие. Необходимо контролировать содержание катехоламинов и в препаратах, которые используются в лечении. Следовательно, необходимо разрабатывать высокочувствительные и экономически выгодные способы определения катехоламинов в различных матрицах.

Целью данной работы является изучение возможности люминесцентного определения дофамина с помощью флуорескамина.

Изучено взаимодействие дофамина с флуорескамином при рН в диапазоне 2–11,5. В результате взаимодействия образуется люминесцирующий продукт с максимумом люминесценции при 485 нм и максимумом возбуждения люминесценции при 395 нм, наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается при проведении реакции при рН 8–8,5. Показано, что проводить реакцию можно в универсальной буферной смеси, боратном и фосфатном буферных растворах, при этом наибольшая интенсивность флуоресценции продукта взаимодействия дофамина с флуорескамином наблюдается в фосфатном буферном растворе. Взаимодействие происходит меньше, чем за 1 мин, в течение первых 5 мин после смешения реагентов наблюдается уменьшение люминесценции, затем в течение 1 ч изменения интенсивности люминесценции продукта практически не происходит. Изучено влияние содержания флуорескамина на полноту протекания реакции. При повышении концентрации флуорескамина в реакционной смеси от 50 до 1000 мкМ происходит увеличение интенсивности флуоресценции продукта, при дальнейшем увеличении содержания флуорескамина заметного роста флуоресценции не наблюдается. Оценены аналитические характеристики определения дофамина: предел обнаружения составляет 0,4 мкМ, диапазон определяемых содержаний – 1,2 – 100 мкМ.

*Работа выполнена в рамках темы по госзаданию АААА-А21-121011990021-7. Исследование проведено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".*



## Разделение гидрофильных фосфорорганических веществ на сорбенте Нуперсарб в условиях градиентного элюирования

*Гутенев К.С., Статкус М.А., Цизин Г.И.*

*Аспирант, 4 год обучения*

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

*E-mail: g-5676@yandex.ru*

Из-за высокой опасности и токсичности продуктов трансформации отравляющих веществ – алкилфосфоновых кислот; а также некоторых гидрофильных фосфорорганических пестицидов необходима разработка простых и эффективных методов их определения в объектах окружающей среды. Известно, что Нуперсарб значительно лучше удерживает подобные полярные соединения по сравнению с октадецилсиликагелем, часто используемым в ОФ ВЭЖХ.

Установлено, что применение ступенчатого градиента муравьиной кислоты увеличивает время удерживания аналитов и улучшает их разделение на колонке Нуперсарб, чем в изократических условиях. Ступенчатый градиент состоял из двух участков: до инъекции аналитов пропускали 100% подвижной фазы А ( $H_2O$ ), в момент инъекции аналитов происходило переключение на 100% подвижной фазы В (0,1% муравьиная кислота). На примере фосфорорганических пестицидов показано, что градиентное элюирование влияет на удерживание аналитов, находящихся в нейтральной среде в форме анионов, в то время как поведение аналитов-катионов не меняется. При применении ступенчатого градиента (увеличения концентрации муравьиной кислоты) механизм удерживания аналитов на начальном этапе разделения в основном ионный, а по мере перехода аналитов в молекулярную форму происходит переход к ОФ механизму. Поэтому влияние ступенчатого градиента на удерживание различных аналитов осуществляется в разной степени и наблюдается улучшение разделения смесей веществ. Следует также отметить, что в условиях градиентного элюирования ширина большинства пиков уменьшалась, увеличивалась их интенсивность, что тоже влияло на разрешение хроматографических пиков.

Выдвинуто предположение, что при использовании растворов муравьиной кислоты в качестве подвижной фазы формиат-ионы частично остаются на поверхности сорбента из-за его слабых анионообменных свойств. В процессе промывки водой происходит вымывание формиат-ионов с поверхности Нуперсарб, а элюирующая способность чистой воды оказывается значительно ниже, что приводит к увеличению удерживания аналитов кислотной природы. Показано, что наличие гидрокарбоната в фазе А перед инъекцией образца действует на поверхность сорбента аналогично наличию формиата в промывочной фазе. Таким образом, особенности удерживания аналитов на сорбенте Нуперсарб в этих условиях можно объяснить вытеснительным «квази-ионнообменным» механизмом элюирования, влиянием добавки анионов в составе подвижной фазы на взаимодействие аналитов кислотной природы с поверхностью сорбента.

*Работа выполнена рамках работ по теме госзадания № АААА-А21-121011990021-7*



**Мицеллярная микроэкстракция на основе алкилполиглицозида для определения фосфатов в водных средах****Двойных Д.Д.<sup>1</sup>, Кочеткова М.А.<sup>2</sup>, Сафинская Я.В.<sup>2</sup>, Зубакина Е.А.<sup>1</sup>, Булатов А.В.<sup>2</sup>  
Тимофеева И.И.<sup>2</sup>***Студент, 3 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,  
Санкт-Петербург, Россия*<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [darya.dvojnyh@spcpi.ru](mailto:darya.dvojnyh@spcpi.ru)*

Из-за широкого применения фосфатов в промышленности, в качестве удобрений, пищевых добавок и компонентов моющих средств, они становятся составляющей сточных вод, что приводит к нарушению биоценоза и ускорению эвтрофикации рек и озёр. Поэтому существует необходимость контроля содержания фосфатов в природных водах.

Многие способы пробоподготовки при определении органических и неорганических веществ в сложных по составу матрицах подразумевают выделение и концентрирование аналита путем экстракции. Традиционный способ жидкостно-жидкостной экстракции предусматривает использование токсичных растворителей, что не удовлетворяет принципам «зеленой» химии [1]. В качестве альтернативы могут быть использованы мицеллярные системы, в частности супрамолекулярные растворители. Такие растворители получают из растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые способны образовывать мицеллы и везикулы [2]. Кроме традиционных ПАВ для образования супрамолекулярного растворителя могут быть использованы алкилполиглицозиды (АПГ). АПГ представляют собой неионогенные поверхностно-активные вещества естественного происхождения, обладающие низкой токсичностью. В данной работе предложен способ мицеллярной микроэкстракции с применением АПГ для фотометрического определения фосфат-ионов.

При проведении анализа к исследуемой пробе воды добавляют фотометрический реагент для образования молибдофосфорной гетерополикислоты, и затем восстанавливают её аскорбиновой кислотой. Экстракция восстановленной формы гетерополикислоты происходит в мицеллярную фазу на основе АПГ. В качестве агента коацервации выступает карбоновая кислота. Полученную фазу супрамолекулярного растворителя отбирают и проводят её анализ при помощи спектрофотометра. Разработанный способ был применен для определения фосфатов в морской, речной и колодезной водах. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено». Способ обеспечивает диапазон определяемых концентраций 0.02–0.40 мг/л, предел обнаружения составляет 0.005 мг/л.

*Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект № 24-23-00052, <https://rscf.ru/project/24-23-00052/>).*

**Литература**

1. Lucena R. The best sample preparation is green sample preparation // *Advances in Sample Preparation*. 2022. Vol. 4. P. 100016.
2. Mortada W.I. Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review // *Microchemical Journal*. 2020. Vol. 157. P. 105055.





## Изучение механизма удерживания ионизируемых соединений на силикагеле в режиме гидрофильной хроматографии

*Дритов М.А., Максимов Г.С., Шемякина А.О.*

*Студент, 2 курс специалитета*

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

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

Гидрофильная хроматография (ГИХ) – важный вариант высокоэффективной жидкостной хроматографии, применяющийся для разделения и определения полярных соединений. Анализируемые вещества зачастую содержат различные функциональные группы, в том числе кислотные или основные. В ГИХ используют полярные неподвижные фазы и подвижные фазы с большим количеством органического растворителя (обычно ацетонитрила). Интерес к гидрофильной хроматографии продолжает расти. Возможности метода расширяются за счёт разработки новых неподвижных фаз, изучения механизма удерживания, новых способов оптимизации работы метода, а также использования гидрофильных фаз в варианте двумерной хроматографии.

Фундаментальное изучение механизма удерживания является достаточно важной задачей, результаты которой могут пригодиться на практике при выборе параметров хроматографического эксперимента. Одна из главных особенностей ГИХ – концентрирование воды из элюента на поверхности неподвижной фазы. В сформированном слое происходит распределение аналитов, что является основным механизмом удерживания. Однако функциональные группы сорбента также играют значительную роль в удерживании веществ, и за счет их свойств реализуются электростатические и другие адсорбционные взаимодействия. Вклад каждого из механизмов зависит как от структуры неподвижной фазы, так и от состава элюента: доли водной составляющей, рН, природы и концентрации буферного раствора. На данный момент из-за большого количества факторов влияния и разнообразия свойств определяемых веществ и сорбентов вклад каждого из механизмов мало изучен. Так как многие неподвижные фазы, используемые в методе ГИХ, созданы на основе силикагеля, то остаточные немодифицированные силанольные -Si-OH группы могут влиять на свойства сорбентов. Таким образом, важной задачей является подробное изучение механизмов удерживания ионизируемых веществ на немодифицированном силикагеле, в особенности с позиции электростатических взаимодействий.

В данной работе проводили изучение механизмов удерживания 11 веществ, отличающихся по заряду и гидрофильности, включающих сульфокислоты, четвертичные аммониевые соли, нейтральные соединения (урацил, уридин, цитозин), слабые кислоты и основания (бензойная кислота, ксантин, бензиламин). В качестве сорбента использовали силикагель марки Kromasil (размер колонки 100×3 мм). Для выяснения реализующихся в системе взаимодействий использовали модели распределительного, адсорбционного и ионообменного механизма, разработанные для других режимов хроматографии. Для этого варьировали долю ацетонитрила в диапазоне от 85 до 95 об.% и концентрацию элюирующего иона от 1,3 до 7,5 мМ в подвижной фазе, поддерживая остальные параметры элюента постоянными. Таким образом, было оценено изменение вклада распределительного и адсорбционного механизма. Было отмечено, что при рН водной части подвижной фазы равном 5,76 электростатические взаимодействия вносят существенный вклад в удерживание ионов, величина которого зависит от содержания ацетонитрила. В результате воздействия на те или иные взаимодействия тестовых соединений с неподвижной фазой путём варьирования указанных параметров удалось подобрать условия, подходящие для разделения многокомпонентной смеси, содержащей вещества различных кислотно-основных свойств.

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





## Определение биогенных d-элементов в губках озера Байкал и их белковых фракциях с применением спектроскопических методов анализа

Дылгерова С.Д.<sup>1,2,3</sup>, Пашикова Г.В.<sup>1,2</sup>, Никонова А.А.<sup>3</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Иркутский государственный университет, химический факультет, Иркутск, Россия

<sup>2</sup>Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия

<sup>3</sup>Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, Россия

E-mail: [dylgerova135@gmail.com](mailto:dylgerova135@gmail.com)

Особое значение имеют исследования экологической роли биогенных d-элементов, входящих в группу тяжелых металлов (ТМ). Некоторые из них необходимы для жизнедеятельности организмов, например, Mn, Fe, Co, Mo, и др. Не проводились исследования d-элементов как биогенных в губках озера Байкал, являющихся одними из основных фильтраторов воды. Их рассматривали как биоиндикаторы загрязнения [1], а металлы считали аккумулярованными губкой из среды. Какой уровень содержания ТМ считать нормой, а какой – загрязнением? Ранее нами выявлена прямая зависимость содержания Cu/Zn и Fe/Mn, что может говорить об их включении в состав белков-ферментов [2]. Цель данного исследования – разработка методики определения Cu, Zn, Fe, Mn в губках и их белковых фракциях с применением спектроскопических методов.

Байкальские губки *Lubomirskia baikalensis* отбирали в трех котловинах оз. Байкал в 2019–2023 гг. Белки выделяли при  $\sim 4^\circ\text{C}$ , используя ультразвук. Для экстракции альбуминов использовали раствор 10 мМ CaCl<sub>2</sub> и 10 мМ MgCl<sub>2</sub> и раствор KHPO<sub>4</sub> (pH 8.0), для экстракции глобулинов – буфер Tris-HCl (pH 7.5), содержащий 10 масс. % NaCl и 10 мМ ЭДТА [3]. К навескам губок, высушенных до постоянного веса ( $\sim 50$  мг), добавляли 1500 мкл HNO<sub>3</sub>конц. и 100 мкл H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, нагревали 5–8 часов при 180 °С, добавляли внутренний стандарт Ga, объем доводили до 5 мл деионизированной водой. Определение ТМ проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) на спектрометре S2 Picofox (Bruker, Германия) из аликвот (5 мкл), высушенных на подложке. Также определяли металлы в экстрактах белков. Белки анализировали на спектрофотометре Cintra 20 (GBC, Австралия).

Нами проведено определение Cu (12.3–1000 мкг/г сухой массы пробы), Zn (4.38–360 мкг/г), Fe (218–7900 мкг/г), Mn (5.43–1300 мкг/г) в образцах здоровых ( $n = 39$ ) и больных ( $n = 25$ ) губок. Минимальные содержания Cu и Zn, и, наоборот, максимальные содержания Fe и Mn отмечены для больных или мертвых особей. Получены первые данные по содержанию металлов в белковых фракциях губок. В зависимости от района отбора проб найдены корреляции содержания Cu/Zn ( $R^2 = 0.6507\text{--}0.9482$ ) и Fe/Mn ( $R^2 = 0.7374\text{--}0.9373$ ). Прямая зависимость нарушалась для губок мертвых и явно пораженных заболеванием, а также для подошвы губок, соединенной с камнем. Найдено, что содержание Cu для здоровых и незначительно больных губок превышает  $\sim 250$  мкг/г. Полученные данные говорят о том, что Cu и Zn, вероятнее всего, являются биогенными элементами. Требуется детальное изучение значения металлов для губок и исследование вероятной взаимосвязи содержания металлов и заболеваемости губок.

Работа выполнена в рамках гос. задания Минобрнауки РФ № 0279-2021-0005 и гранта №: 075-15-2021-0005.

### Литература

1. Yakhnenko A., Zinicovscaia I. et al. Endemic sponge *Lubomirskia baikalensis* as a bioindicator of chemical elements pollution in Lake Baikal // Mar. Pollut. Bull. 2022. Vol. 182. (6). 114025.
2. Pashkova G.V., Nikonova A.A. et al. Applicability of total reflection x-ray fluorescence for the heavy metal analysis in Lake Baikal sponges // Xray Spectrom. 2023. Vol. 1-11.
3. Kocira A., Świeca M. et al. Enhancement of yield, nutritional and nutraceutical properties of two common bean cultivars following the application of seaweed extract (*Ecklonia maxima*) // Saudi J. of Biol. Sci. 2019. Vol. 25. P. 563-571.





**Подготовка, оптимизация и использование золото-плёночных электродов для  
вольтамперометрического определения мышьяка**

**Дымова А.В., Мартынов Л.Ю.**

*Аспирант, 1 год обучения*

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

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

Мышьяк — высокотоксичный элемент, представляющий опасность для живых организмов, ПДК<sub>в</sub> = 0.05 мг/л. Для количественного определения мышьяка используют различные методы анализа, в частности, инверсионную вольтамперометрию (ИВА). Данный метод позволяет различать разные формы мышьяка (As (III) и As (V)) и характеризуется низкой стоимостью, относительно простой пробоподготовкой и высокой чувствительностью (до 1 – 0.01 мкг/л). Для ИВА определения мышьяка часто используют индикаторные электроды на основе золота [1], среди которых по совокупности качеств особый интерес представляют золото-плёночные электроды (ЗПЭ), полученные осаждением тонкого слоя золота на подходящую подложку. Однако условия подготовки этих электродов могут существенно варьироваться, что препятствует получению воспроизводимых аналитических характеристик.

Цель данной работы — подбор оптимальных параметров изготовления золото-плёночных электродов, изучение их свойств и использование для анодного вольтамперометрического определения мышьяка.

Подготовка ЗПЭ осуществлялась путём электроосаждения золота на стеклоуглеродной подложке из раствора Au (III) при постоянном потенциале. Подбор условий нанесения плёнки проводился варьированием следующих параметров: время накопления золота (от 60 до 1200 сек.), потенциал накопления (от 0 до –600 мВ), концентрация исходного золотого раствора (от 0.25 до 4 мМ) и скорость вращения электрода (от 600 до 1500 об/мин). Толщина и структура плёнки контролировалась циклической вольтамперометрией в растворе серной кислоты, оптической и электронной микроскопией. Сделаны выводы о влиянии морфологии и толщины золотой плёнки на аналитический сигнал мышьяка. Установлены оптимальные параметры осаждения золотой плёнки: время накопления 300 с, потенциал накопления –300 мВ, скорость вращения 1000 об/мин, концентрация золотого раствора 1 мМ.

С использованием «оптимизированного» ЗПЭ были подобраны рабочие параметры ИВА определения мышьяка: фон — 1 М HNO<sub>3</sub>; потенциал накопления –250 мВ; время накопления 90 сек. Получены градуировочные зависимости высоты сигнала от концентрации мышьяка в водных растворах при различном времени накопления и проведена оценка метрологических характеристик ИВА определения мышьяка: линейный диапазон — от 10 до 200 мкг/л, R<sup>2</sup> = 0.996, чувствительность 0.502 мкА/(мкг/л). Предел обнаружения мышьяка составил 1.4 мкг/л.

Полученный электрод применили для измерения мышьяка в атлантических креветках и модельных растворах водопроводной воды с добавкой мышьяка. Образцы креветок были подвергнуты кислотному разложению с последующим восстановлением мышьяка с помощью серной кислоты и гидразина сернокислого по стандартной методике. Количественное определение проводили методом двух стандартных добавок. Для сравнения использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Результат определения мышьяка методом ИВА в креветках составил 1.61 ± 0.12 мг/л, S<sub>r</sub> = 0.06; методом ААС — 1.68 ± 0.07 мг/л, S<sub>r</sub> = 0.04.

#### **Литература**

1. Shalvi, Gautam V., Verma K.L., et al. An overview of advanced approaches for detecting arsenic at trace levels // Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2022. Vol. 18. article 100730.





## Новая двухфазная водная система на основе хлорида бензетония для экстракции и определения редкоземельных элементов

Емельянов А.Е., Лебедева Л.М.

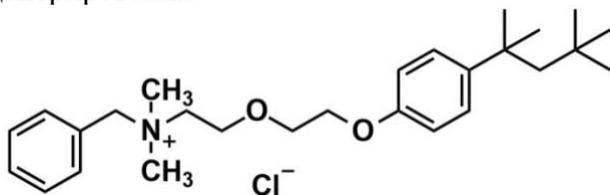
Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [artem.emelianov@chemistry.msu.ru](mailto:artem.emelianov@chemistry.msu.ru)

Для развития современных экстракционных методов важен выбор подходящих, экологически чистых и недорогих растворителей и экстракционных систем, которые могут уменьшить экологические проблемы и обеспечить высокую эффективную экстракцию. С этой точки зрения для жидкость-жидкостной экстракции интересны и перспективны двухфазные водные системы (ДФВС), состоящие из двух жидких несмешивающихся фаз; основным компонентом каждой фазы является вода (более 50 мол. %) [1]. ДФВС образуются из двух и более веществ, чаще водорастворимых, но при совместном присутствии которых происходит расслоение системы. Наиболее распространенными компонентами ДФВС являются водорастворимые полимеры, гидрофильные ионные жидкости, соли, поверхностно-активные вещества, гидрофильные растворители. ДФВС обладают рядом преимуществ перед системами с молекулярными растворителями, такими как невоспламеняемость, относительно низкое давление пара, возможность варьирования состава с целью оптимизации свойств системы для решения конкретных задач и, в ряде случаев, биосовместимость. Наконец, возможность получения ДФВС *in situ* позволяет значительно ускорить процедуру экстракции. Некоторые ДФВС, в том числе на основе ПАВ, могут образовываться в отсутствие высаливателя, регулирования температуры, pH и введения расслаивающих агентов [2].

В настоящей работе предложена новая ДФВС на основе хлорида бензетония ( $\text{BzEtCl}$ , структурная формула приведена ниже) и тиоцианата калия, недорогих и доступных веществ, являющихся продуктами многотоннажного промышленного производства. Определены границы области фазового расслаивания в ДФВС ( $22 \pm 3^\circ\text{C}$ ), подобраны условия получения гетерогенной системы жидкость-жидкость, пригодной для экстракционного концентрирования.



Установлены закономерности групповой экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu): количественная экстракция РЗЭ (10–4000 мкг/л) достигается при  $\text{pH} > 5$ , суммарной концентрации  $\text{BzEtCl}$  и  $\text{KSCN}$  0.016–0.4 М, соотношении молярных концентраций  $\text{BzEtCl}$  и  $\text{KSCN}$  от 3:1 до 1:3 и времени контакта фаз менее 10 мин. При этом соотношение объемов фаз, возникающих при самопроизвольном расслаивании новой ДФВС, позволяет при экстракции достигать коэффициентов концентрирования 6–150. Количественная реэкстракция РЗЭ достигается разбавленными растворами азотной кислоты (0.01–0.5 М) при времени контакта фаз не менее 30 мин.

### Литература

1. Pletnev I.V., Smirnova S.V., Sharov A.V., Zolotov Yu.A. Next-generation extraction solvents: from ionic liquids and aqueous biphasic systems to low-melting combined solvents // Russ. Chem. Rev. 2021 Vol. 90. P. 1109–1141.
2. Smirnova S.V., Mikheev I.V., Apyari V.V. Aqueous two-phase system based on benzethonium chloride and sodium dihexyl sulfosuccinate for extraction and icp-oes determination of heavy metals // Talanta. 2024. Vol. 269. 125504.





## Хроматографическое определение тетрациклинов в биологических жидкостях с их предварительным извлечением методом мицеллярной микроэкстракции

*Жаворонок М.Ф.И., Пурвин А.М., Почивалов А.С., Булатов А.В.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: st087386@student.spbu.ru*

Тетрациклины относятся к антибиотикам, активно применяемым в медицине для лечения широкого спектра заболеваний. Группа тетрациклинов включает антибиотики природного происхождения (тетрациклин, окситетрациклин, хлортетрациклин и др.) и синтезированные лекарственные вещества (метациклин, доксициклин и др.). В настоящее время особую популярность набирает направление персонализированной медицины, включающее индивидуальный подбор режима дозирования для эффективного лечения и снижения вероятности побочных эффектов. Таким образом, для проведения фармакотерапии необходимым является мониторинг содержания тетрациклинов в биологических жидкостях. Для повышения селективности и чувствительности анализа, снижения расхода реагентов актуально применение жидкостной микроэкстракции в супрамолекулярные растворители (мицеллярной микроэкстракции) [1,2]. Увеличения экспрессности можно добиться путем автоматизации пробоподготовки на принципах проточного анализа.

В работе была изучена возможность микроэкстракционного извлечения и концентрирования антибиотиков тетрациклинового ряда (миноциклина, оксициклина, тетрациклина, доксициклина) из образцов слюны в супрамолекулярные растворители на основе биоразлагаемых неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) – алкилполиглюкозидов. В качестве агентов коацервации были исследованы высшие карбоновые кислоты. Предложенный способ включает введение раствора алкилполиглюкозида в пробу и инициирование фазового разделения путем добавления карбоновой кислоты, в результате чего протекает мицеллярно-опосредованное извлечение тетрациклинов из образца слюны в микролитровый объем супрамолекулярного растворителя с последующим определением аналитов методом ВЭЖХ с фотометрическим детектированием в ультрафиолетовой области спектра. Для автоматизации микроэкстракционного процесса была использована гидравлическая схема, включающая кран-переключатель, перистальтический насос для подачи реагентов или растворов и смесительную камеру.

Исследование предполагает установление оптимальных условий проведения микроэкстракционного процесса, изучение физико-химических свойств супрамолекулярных растворителей, а также апробирование предложенного автоматизированного способа определения аналитов на реальных образцах слюны.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01266, (<https://rscf.ru/project/23-73-01266/>).*

### Литература

1. Золотов Ю. А. Миниатюризация химического анализа // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69. С. 3.
2. Jagirani M. S., Soylak M. Supramolecular solvents: a review of a modern innovation in liquid-phase microextraction technique // Turkish Journal of Chemistry. 2021. Т. 45. С. 1651-1677.





## Разработка полислоистых покрытий стенок кварцевого капилляра в КЭХ на основе наночастиц золота и положительно заряженных полиэлектролитов

*Зиангирова Э.Р., Колобова Е.А., Макеева Д.В., Карцова Л.А.*

*Студент, 3 курс бакалавриата*

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [st097674@student.spbu.ru](mailto:st097674@student.spbu.ru)*

Капиллярная электрохроматография (КЭХ) сочетает преимущества капиллярного электрофореза и жидкостной хроматографии и широко используется в фармацевтическом и медицинском анализе. Объединение свойств наночастиц и положительно заряженных полиэлектролитов в КЭХ позволяет создавать полислоистые покрытия стенок кварцевого капилляра с развитой поверхностью, что повышает селективность разделения аналитов за счет увеличения концентрации активных центров модификатора на стенках капилляра. Формирование таких покрытий возможно за счет физической адсорбции при чередовании противоположно заряженных слоев модификаторов. Этот способ характеризуется высокой воспроизводимостью и легкостью в исполнении, что выгодно отличает его от ковалентного нанесения модификаторов.

Данная работа направлена на поиск условий формирования физически адсорбированных полислоистых покрытий в КЭХ с использованием отрицательно заряженных цитрат-стабилизированных наночастиц золота (цНЧЗ) и положительно заряженных полиэлектролитов. В качестве последних предложено использовать полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ), поли-L-лизин (ПЛЛ) и хитозан, обладающие высокой молекулярной массой, множеством функциональных катионогенных групп и способные выступать в качестве связующих слоев, обеспечивающих сорбцию цНЧЗ на поверхности капилляра.

цНЧЗ были синтезированы по методу Фримана [1] и охарактеризованы методами спектрофотометрии, просвечивающей электронной микроскопии и электрофоретического рассеяния света для определения размера, формы, концентрации и дзета-потенциала поверхности наночастиц, соответственно. Варьируя объемы и концентрации реагентов, была проведена серия экспериментов, направленная на поиск условий для синтеза наночастиц, обладающих максимальным дзета-потенциалом и минимальными размерами. Формирование мультислойных покрытий проводили путем последовательной промывки капилляра растворами полимеров и цНЧЗ.

С использованием ПДАДМАХ, PLL и хитозана получены трех- и пяти- слойные покрытия типа: «полимер-цНЧЗ-полимер» и «(полимер-цНЧЗ)<sub>2</sub>-полимер». Покрытия охарактеризованы с точки зрения стабильности в диапазоне pH фонового электролита 2-10, а также получены СЭМ-снимки внутренней поверхности капилляров. Показано, что трехслойные покрытия отличаются большей стабильностью по сравнению с монослойными на основе соответствующих полимеров. Пятислойные покрытия отличаются наиболее развитой поверхностью и демонстрируют лучшую селективность разделения при разделении многокомпонентных смесей карбоновых кислот и при энантиоселективном разделении аминокислот. Полученные результаты указывают на перспективность сочетания наночастиц и полимеров при формировании покрытий для КЭХ.

### Литература

1. K. C. Grabar, R. G. Freeman, M. B. Hommer and M. J. Natan. Preparation and characterization of Au Colloid Monolayers // Anal. Chem. 1995. Vol. 67. P. 735-743.





**Синтез нанокластеров золота, стабилизированных тиол-содержащими соединениями, для количественной оценки противоопухолевого препарата  
Зобнина Е.А., Подколотная Ю.А., Абрамова А.М.**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

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

*E-mail: zobnina\_e2002@mail.ru*

Нанокластеры золота (НКЗ) представляют собой новый класс молекулярноподобных агрегатов, состоящих, как правило, из нескольких десятков атомов золота, с размерами ~ 2 нм. НКЗ являются перспективными наноматериалами, которые обладают яркой и настраиваемой люминесценцией, большим Стоксовым сдвигом, высокой химической стабильностью, каталитической активностью и биосовместимостью [1]. Для синтеза НКЗ с узким распределением по размеру и избежания агрегации кластеров необходимо использование стабилизирующих молекул. Для синтеза НКЗ, как правило, используют такие защитные лиганды, как тиоловые соединения, белки, полимеры, полисахариды и дендримеры [2]. В этой работе мы демонстрируем синтез НКЗ с использованием 3-меркаптопропионовой кислоты (МПК) совместно с бычьим сывороточным альбумином (БСА) в качестве стабилизирующих агентов. МПК использовали в качестве восстановителя, а БСА обеспечивал растворимость полученных НКЗ в полярных растворителях.

Для получения люминесцентных НКЗ в раствор БСА добавляли равный объем золотохлористоводородной кислоты  $\text{HAuCl}_4$  и гидроксид натрия  $\text{NaOH}$  для создания щелочной среды реакции. После чего добавляли раствор МПК и наблюдали интенсивное желтое окрашивание раствора. Инкубировали при  $4^\circ\text{C}$  без перемешивания, через 1 ч наблюдали образование прозрачного раствора [3]. С целью получения наиболее высоколюминесцентных НКЗ варьировали концентрации БСА. Полученные НКЗ характеризовались испусканием люминесценции в области 580 нм при возбуждении длинами волн 240–400 нм с квантовым выходом около 3 %. С использованием просвечивающей электронной микроскопии оценили размер полученных НКЗ, он составил ~ 2 нм.

Оценили возможность применения люминесцентных НКЗ, покрытых МПК и БСА, в качестве люминесцентного сенсора для определения концентраций противоопухолевого препарата доксорубин (ДОКС). Количественное определение лекарственного средства осуществляли за счет зависимого уменьшения интенсивности люминесценции НКЗ после взаимодействия. Для оценки эффективности тушения НКЗ были построены профили тушения, графики в координатах Штерна-Фольмера, а также графики в логарифмических координатах для определения констант связывания противоопухолевого препарата ДОКС с поверхностью исследуемых НКЗ.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-73-01171.*

### Литература

1. Zheng Y. et al. Gold nanoclusters for theranostic applications //Coordination Chemistry Reviews. – 2021. – Т. 431. – С. 213689.
2. Sokołowska K. et al. Towards controlled synthesis of water-soluble gold nanoclusters: synthesis and analysis //The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Т. 123. – №. 4. – С. 2602-2612.
3. Deng H. H. et al. Water-soluble gold nanoclusters prepared by protein-ligand interaction as fluorescent probe for real-time assay of pyrophosphatase activity //Biosensors and Bioelectronics. – 2016. – Т. 83. – С. 1-8.





## Изучение взаимосвязи энтальпии и механизма удерживания полярных соединений на аминофазе в режиме гидрофильной хроматографии

*Ивакина К.В., Шемякина А.О.*

*Студент, 4 курс специалитета*

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

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: kseniia.ivakina@chemistry.msu.ru*

Гидрофильная хроматография (ГИХ), используемая для разделения и определения полярных и заряженных аналитов, представляет собой метод, в основе которого лежит совокупность механизмов удерживания. Ключевая особенность ГИХ – образование насыщенного водой слоя на поверхности сорбента. В зависимости от структуры неподвижной фазы, природы аналита и состава подвижной фазы варьируется вклад каждого из механизмов удерживания – распределительного, адсорбционного и ионообменного. Преобладание того или иного механизма можно приближенно оценить с помощью моделей, разработанных для других вариантов ВЭЖХ, варьируя долю сильного растворителя или концентрацию элюирующего иона в подвижной фазе. Альтернативным способом, позволяющим судить о механизме удерживания вещества, является определение термодинамических величин, которое проводят с помощью уравнения Вант-Гоффа температурной зависимости натурального логарифма фактора удерживания от обратной температуры [1]:

$$\ln k' = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} + \ln\left(\frac{V_s}{V_m}\right),$$

где  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  – стандартная мольная энтальпия, энтропия переноса вещества из подвижной фазы в неподвижную;  $V_s$  – объём, занимаемый неподвижной фазой;  $V_m$  – мёртвый объём.

В данной работе определили энтальпии удерживания соединений различных классов (азотистых оснований, четвертичных аммониевых солей, сульфокислот, слабых кислот и основания) на 3-аминопропилсиликагеле в гидрофильном режиме, изменяя температуру колонки в диапазоне от 25 до 55 °С. Эксперимент проводили, используя подвижную фазу, в которой варьировали рН и концентрацию элюирующего иона: ацетонитрил с формиатным (рН 2,85) или ацетатным (рН 5,76) буферным раствором, 90/10 об.%. В данных условиях аминогруппы неподвижной фазы протонированы, что обеспечивает положительный заряд на поверхности сорбента и определяет возможные взаимодействия аналитов с неподвижной фазой.

Для сульфокислот было отмечено нетипичное для режима ГИХ увеличение времен удерживания с ростом температуры. Для ксантина и бензиламина получены практически нулевые значения энтальпии при рН 2,85, для остальных веществ – отрицательные величины энтальпии, указывающие на экзотермичность процесса переноса вещества из подвижной фазы в неподвижную. На основании полученных результатов установлен преобладающий вклад ионного обмена в удерживание сульфокислот в соответствии с [2], энтропийно-контролируемый процесс для ксантина и бензиламина, а также сочетание распределительного механизма и адсорбции для остальных модельных соединений. Различное влияние температуры колонки на времена удерживания аналитов привело к изменению селективности разделения смеси веществ разных классов. Также отмечено увеличение эффективности колонки с ростом температуры.

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

### Литература

1. L.G. Gagliardi, M. Tascon, C.B. Castells, Effect of temperature on acid-base equilibria in separation techniques (Review). // *Analytica Chimica Acta*. 2015. P. 1–70.
2. Logotheti M., Theochari K., Kostakis M., Pasiadis I.N., Thomaidis N.S. Development and validation of a HILIC-UV method for the determination of nucleotides in fish samples. // *Food Chem*. 2018. V. 248. P. 70–77.





## Влияние соотношения компонентов подвижной фазы на разделение бензойной, сорбиновой и пропионовой кислот при определении методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

*Калинина И.О.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Липецкий государственный технический университет,*

*металлургический институт, Липецк, Россия*

*E-mail: [ira\\_irina\\_2000\\_kalinina@mail.ru](mailto:ira_irina_2000_kalinina@mail.ru)*

Бензойная, сорбиновая и пропионовая кислоты являются часто встречающимися консервантами в пищевой продукции, однако повышенное содержание этих веществ может нанести серьёзный вред здоровью, вызывая аллергические реакции и нарушения обмена веществ. Их предельно допустимая концентрация в продуктах регламентирована Гигиеническими требованиями по применению пищевых добавок [1]. На сегодняшний день высокоэффективная жидкостная хроматография – наиболее перспективный метод определения данных консервантов, дающий почву для разработок методик с точными и воспроизводимыми результатами с минимальным временем анализа.

Целью данного исследования является улучшение характеристик разрешения, чувствительности, времени анализа путем оптимизации условий разделения. Для этого был рассмотрен процесс элюирования сорбиновой, бензойной и пропионовой кислот в изократическом режиме при следующих условиях: скорость потока равна 1 мл/мин, объем пробы – 20 мкл, температура термостатирования – 30 °С, объёмные соотношения ацетонитрила и воды с добавлением фосфатного буфера, об. %: 35:65; 10:90; 5:95; 2:98; 0:100. Полярности полученных растворов равны 8.66; 9.76; 9.98; 10.11; 10.20, соответственно. Хроматографический анализ проводился с использованием ВЭЖХ-системы SHIMADZU LC – 20AD, снабженной диодно-матричным детектором и колонкой PerfectChrom 100 NH<sub>2</sub> (250 мм × 4,6 мм, размер частиц 5 мкм). Детектирование проводилось при длинах волн 205 нм - для пропионовой; 230 нм - бензойной; 260 нм - сорбиновой кислоты.

В ходе исследований был выявлен следующий порядок выхода кислот при всех соотношениях воды и ацетонитрила в составе элюента: пропионовая, сорбиновая, бензойная кислота. Однако с увеличением содержания воды в подвижной фазе (ПФ) хроматографические характеристики значительно менялись. При 65%-ном содержании воды наблюдалась высокая чувствительность, однако аналиты удерживались слабо и селективность была низкой, времена удерживания равны 3.0 мин, 3.1 мин, 3.2 мин для пропионовой, сорбиновой и бензойной кислот, соответственно. Увеличение содержания воды в ПФ до 95% привело к улучшению разделения консервантов, но тем не менее разрешение для пары сорбиновая / бензойная кислота оставалось низким, а также для данного соотношения характерна невысокая чувствительность. В случае отсутствия ацетонитрила в подвижной фазе наблюдалось увеличение сорбируемости бензойной и сорбиновой кислот, что приводило к увеличению времени анализа до 7.9 минут и ослаблению разделения аналитов.

Использование смеси ацетонитрила и воды с фосфатным буфером в соотношении 2:98 об. % даёт наиболее оптимальное разделение для всех исследуемых консервантов:  $R_s = 1.8$  для пары пропионовая кислота / сорбиновая кислота; для пары сорбиновая кислота / бензойная кислота  $R_s = 1.5$ . Элюирование аналитов в такой подвижной фазе позволило в достаточной степени увеличить высоту пиков ( $SN=10$ ) и эффективность колонки, а также сократить длительность анализа до 6 минут. Выбранные условия разделения смеси консервантов будут использованы для анализа пищевых продуктов.

### Литература

1. ТР ТС-029/2012. Технический регламент Таможенного союза. Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств. М.: Центрмг, 2024.





## Сравнение подходов к синтезу белково-модифицированных люминесцентных нанокластеров золота

*Калишина К.Р., Подколотная Ю.А., Абрамова А. М., Горячева И. Ю.*

*Студентка, 4 курс бакалавриата*

*Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,  
институт химии, Саратов, Россия*

*E-mail: [19032003ksyusha@mail.ru](mailto:19032003ksyusha@mail.ru)*

Люминесцентные нанокластеры золота (НКЗ) представляют собой тип наноматериалов со структурой ядро-оболочка. Ядро состоит примерно из 25 атомов золота, а внешняя оболочка – из лигандов, защищающих ядро от агрегации. Размер НКЗ обычно составляет около 2 нм. Они привлекают большое внимание благодаря яркой люминесценции, фотостабильности, большому стоксову сдвигу и биосовместимости. НКЗ разрабатываются для использования в иммуноанализе, биовизуализации, тераностике и зондировании [1].

Распространенным методом получения НКЗ, стабилизированных белковыми молекулами, является нагревание золотохлористоводородной кислоты (ЗХВК) и бычьего сывороточного альбумина (БСА) в щелочной среде при температуре 37 °С в течение 12 часов при постоянном перемешивании [2]. Целесообразно оптимизировать условия синтеза НКЗ для того, чтобы сократить временные затраты и получить структуры с наибольшим квантовым выходом люминесценции (КВ). В нашем исследовании мы сравнивали синтез при температуре 37 °С, гидротермальный синтез (нагревание в автоклаве) и синтез при атмосферном давлении для получения люминесцентных НКЗ. Для этого смешивали водный раствор ЗХВК и БСА, после чего доводили pH раствора до 11,5 добавлением NaOH. Полученный раствор нагревали при 60 °С. Синтез останавливали, когда цвет раствора менялся от светло-желтого до коричневого, что свидетельствовало об образовании НКЗ.

Полученные НКЗ имели характерный пик поглощения в области ~280 нм, что предположительно обусловлено поглощением электронной системы ароматических аминокислот – триптофана, тирозина и фенилаланина [3]. Наибольшим поглощением на этой длине волны отличается триптофан. Максимум люминесценции находился в красной области спектра ( $\lambda_{\text{исп}} = 640\text{--}670$  нм) при возбуждении длиной волны 240 нм.

Для оценки квантового выхода (КВ) в качестве эталона использовали раствор гематопорфирина (ГП) в воде [4]. Наибольшим КВ обладали НКЗ, полученные синтезом при атмосферном давлении, значение которого составило  $19 \pm 2\%$ .

Таким образом, рационально синтезировать люминесцентные НКЗ, стабилизированные белковыми молекулами, с использованием нагревания при атмосферном давлении при 60 °С в течение 5 часов. Использование этого подхода позволяет получить структуры с наибольшим квантовым выходом люминесценции, а также позволяет контролировать температуру с помощью термпары на протяжении всего синтеза.

*Работы выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 23-73-01171.*

### Литература

1. Cheng D., Liu R., Hu K. Gold nanoclusters: Photophysical properties and photocatalytic applications // *Front. Chem.* 2022. Vol. 10. P. 958626.
2. Xie J., Zheng Y., Ying J. Y. Protein-directed synthesis of highly fluorescent gold nanoclusters // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131(3). P. 888-889.
3. Raut S. et al. Evidence of energy transfer from tryptophan to BSA/HSA protected gold nanoclusters // *Methods Appl. Fluoresc.* 2014. Vol. 2 (3) P. 035004.
4. Khlebtsov B. et al. Multifunctional Au nanoclusters for targeted bioimaging and enhanced photodynamic inactivation of *Staphylococcus aureus* // *Rsc Advances.* 2015. Vol. 5(76). P. 61639-61649.





## Особенности разработки методики количественного определения малобена в плазме крови человека методом ВЭЖХ-МС/МС

Карнакова П.К.<sup>1,2</sup>, Комаров Т.Н.<sup>1</sup>

*И.о. старшего химика-аналитика, соискатель*

<sup>1</sup>Центр фармацевтической аналитики, Москва, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет (СПХФУ), Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: [p.karnakova@cpha.ru](mailto:p.karnakova@cpha.ru)*

Малобен (4,4'-(пропандиамидо)добензоат натрия) – производное малоновой кислоты с антистеатозной активностью, впервые синтезированное на кафедре органической химии СПХФУ [1]. Ранее были проведены доклинические исследования, подтверждающие эффективность и безопасность малобена. Следующим шагом является проведение I фазы клинических исследований (КИ). Для этого необходимо разработать и валидировать методику, пригодную для определения малобена в плазме крови человека.

В данном исследовании определение малобена проводилось с помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-селективным детектированием (ВЭЖХ-МС/МС). При разработке методики были определены параметры масс-спектрометрического детектирования и хроматографического разделения, а также подобран аналитический диапазон. В качестве внутреннего стандарта был использован прометазин. Ионизация проводилась с помощью электроспрея в «–» режиме для малобена, в «+» – для прометазина. Детектирование осуществлялось путем мониторинга MRM-переходов (Multiple Reaction Monitoring): 341,15 → 118,05 m/z, 341,15 → 136,10 m/z, 341,15 → 162,20 m/z (малобен); 284,95 → 198,05 m/z (прометазин). Для разделения использовалась хроматографическая колонка Luna C18 (50 x 2,00 мм, 5 мкм). Элюирование проводилось в градиентном режиме с использованием 0,1 % раствора муравьиной кислоты в воде (элюент А) и 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле (элюент В) при скорости потока 1 мл/мин. Градиент: 0,0 – 0,5 мин – 10 % В; 0,5 – 1,5 мин – от 10 % до 100 % В; 1,5 – 2,5 мин – 100 % В; 2,5 – 2,6 мин – от 100 % до 10 % В; 2,6 – 4,0 мин – 10 % В. Объем ввода: 10 мкл. Пробоподготовка: осаждение белков плазмы крови ацетонитрилом в соотношении матрица:растворитель 1:2. Выбор аналитического диапазона осуществлялся с использованием оценочного подхода. Аналитический диапазон составил 0,75 – 150,00 нг/мл. Хроматограмма образца плазмы крови добровольца, принимавшего участие в КИ, представлена на рисунке 1.

Методика была валидирована в соответствии с требованиями нормативной документации и успешно апробирована при проведении аналитического этапа КИ.

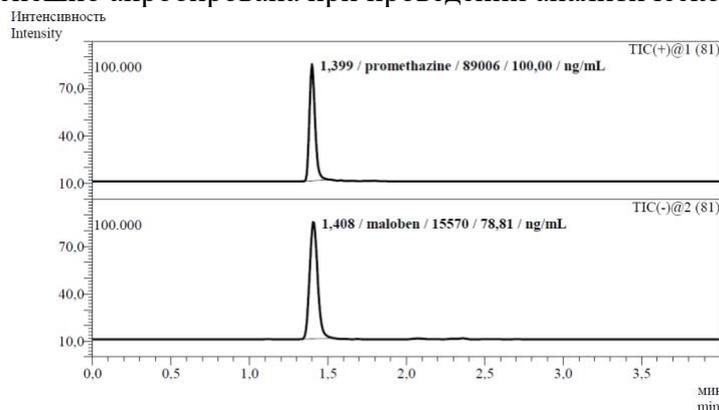


Рис. 1. Хроматограмма образца плазмы крови добровольца

### Литература

1. Разработка методики проведения теста «Растворение» для таблеток 4,4'-(пропандиамидо)добензоата натрия с пролонгированным высвобождением / Е. В. Флисюк, Ю. М. Коцур, И. А. Наркевич, И. Е. Смехова, Д. Ю. Ивкин // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2021. N 10 (24). С. 146-154.





**Разработка и валидация подходов к определению биологически активных веществ в растительных объектах методом дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией с применением «умных материалов» в сочетании с ВЭЖХ-УФ**

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

Аспирант, 2 год обучения

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

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

Проблема анализа объектов со сложной матрицей в последние годы успешно решается с применением т.н. умных материалов (*smart materials*), свойства которых могут существенно повлиять на селективность экстракции и концентрирование аналитов и значительно упростить процедуру пробоподготовки. Для объектов природного происхождения, например, лекарственных растений, актуальной является разработка подходов нецелевого профилирования с получением характеристических хроматографических профилей для подтверждения подлинности сырья и поиска перспективных биологически активных соединений.

Аналитические возможности ионных жидкостей (ИЖ) и их ближайших аналогов - глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) – активно изучаются в отношении растительных объектов. Поиск растворителей с перспективными свойствами в сочетании с подходами к дизайну эксперимента позволяют повысить чувствительность и сократить время аналитического цикла. Не менее важна совместимость подобных материалов с последующим масс-спектрометрическим детектированием.

Целью исследования явилась разработка и валидация подходов к извлечению биологически активных веществ в составе растений методами жидкостно-жидкостной микроэкстракции с применением имидазолиевых ИЖ и ГЭР на основе хлорида холина с последующим анализом экстрактов методом ОФ ВЭЖХ-УФ.

Предложен вариант микроэкстракционного извлечения полярных аналитов с применением рН-переключаемых ГЭР и проведена валидация для экстракционной системы с ГЭР хлорид холина-мочевина (1:2, моль:моль). Выявлены возможности подобного подхода на различных растительных объектах (*I. sibirica* L., *C. reticulata* B., *S. baicalensis*, *H. perforatum* L., *C. angustifolium* L.), показана совместимость с ВЭЖХ-МС. Оптимизированы условия извлечения и получены сравнительные количественные характеристики (степень концентрирования, матричный эффект) на двух объектах (лист *Iris sibirica* L. и корень *Scutellaria baicalensis* L.). Пределы обнаружения составили 25 нг/мл.

В случае извлечения малополярных соединений из водных экстрактов перспективными оказались соли 1-гексил-3-метилимидазолия. Выявлено влияние типа аниона и массы ИЖ, стадии высаливания, типа диспергирования и диспергирующего растворителя. Время диспергирования, объём экстракта и объём диспергирующего растворителя оптимизированы центрально-композитным дизайном эксперимента. Подход был валидирован и апробирован на двух растениях (*Iris sibirica* L. и *Scutellaria baicalensis* L.), рассчитаны сравнительные количественные характеристики (степень концентрирования, матричный эффект). Пределы обнаружения составили 16,7 нг/мл.

Таким образом, использование ГЭР и ИЖ как принимающих фаз при анализе растительных объектов позволяет селективно извлекать полярные и малополярные аналиты из сложных матриц растительного сырья для дальнейшего чувствительного определения (до 16,7-25 нг/мл) как методами ВЭЖХ-УФ, так и ВЭЖХ-МС.

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





## Сорбционная активность металлических возгонов в методе восстановительного плавления

*Карташова Е.С., Данилов Д.А.*

*Студент, 2 курса магистратуры*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия*

*E-mail: [e.s.kartashova@urfu.ru](mailto:e.s.kartashova@urfu.ru)*

Определение газов в твердых образцах – достаточная трудная задача для большинства методов, используемых в современной аналитической химии. Один из немногих методов, позволяющих быстро и с достаточной точностью определить газообразующие (ГО) примеси в монокристаллических образцах (металлах, сплавах, керамике) – метод восстановительного плавления.

Восстановительное плавление в токе газа-носителя – метод, основанный на экстракции ГО примесей, их взаимодействии с реагентом-восстановителем (графит) с образованием аналитически активной формы и ее транспортировкой газом-носителем к недисперсионному ИК-детектору. Вассерман А. М. собрал и обобщил информацию о данном методе, а также о источниках ошибок (например, сорбция на возгонах) [1]. Все результаты, представленные в [1], получены в статических условиях, в которых исследуемый температурный диапазон не покрывает диапазон, используемый в представленном методе. Также в данных не учтен градиент температур, характерный для современных систем, используемых для определения газов.

Эксперименты по исследованию влияния сорбции на металлических возгонах в условиях динамически меняющейся температуры по мере продвижения газовой смеси к детектору были проведены с использованием системы определения газообразующих примесей Horiba EMGA 620 W/C.

Исследования проводились с металлами, возгоны которых с большей вероятностью будут образовываться в условиях анализа (медь, железо, висмут, никель, олово, алюминий). Температура кипения выбранных металлов меньше, чем обычно устанавливаемая температура анализа. В качестве образца с известным содержанием кислорода использовался предварительно прокаленный и запрессованный оксид иттрия.

По результатам исследования был оценен вклад в случайную и систематическую составляющие погрешности сорбции при реальных условиях анализа.

### Литература

1. Вассерман А. М. Определение газов в металлах (метод восстановительного плавления в атмосфере газа-носителя) / А. М. Вассерман, Л. Л. Кунин, Ю. Н. Суровой. – Москва: Наука, 1976 – 344 с.





## Классификация синих шариковых ручек, основанная на естественном и искусственном старении чернил

*Кечин А. А., Андросова А. В., Карцова Л. А.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

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

Определение возраста документа, осуществляемое в результате анализа чернил, которыми он составлен, является важной проблемой криминалистики, поскольку текущие методы анализа не всегда позволяют точно датировать рукопись. Основными способами датировки исследуемой записи является анализ изменения состава матрицы чернил, который происходит при попадании пишущего состава на бумагу.

Чернила состоят из красителей, растворителей, смол и других соединений, присутствующих в качестве добавок для изменения свойств чернил. Наиболее перспективными аналитами являются красители и растворители, так как их массовое содержание значительно больше остальных компонентов, и процессы, которые с ними происходят на бумаге (для красителей – разрушение молекул, для растворителей – испарение) проще поддаются анализу [1].

Наиболее популярными методами анализа при исследовании чернил являются хроматографические методы, за счет их высокой эффективности и воспроизводимости результатов. При анализе растворителей используется газовая хроматография (ГХ), а для определения красителей – высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [2].

Для создания модели по определению подлинности исследуемого документа были проведены эксперименты, направленные на изучение изменения классификации шариковых ручек, связанного с различным временем естественного и искусственного старения. Естественное старение проводилось путем длительного хранения банка штрихов в комнатных условиях, а искусственное, за счет облучения штрихов УФ-излучением.

Для улучшения точности и воспроизводимости эксперимента предварительно были подобраны условия пробоподготовки и ВЭЖХ анализа. В качестве изучаемых этапов пробоподготовки проводились эксперименты по выбору способа вырезания бумажного фрагмента, поиска наиболее эффективного растворителя и количественной оценки влияния силы нажатия на шариковую ручку.

Наконец, чтобы повысить точность кластеризации была проведена специальная серия экспериментов по ГХ-анализу растворителей, содержащихся в матрицах исследуемых чернил. Совмещение данных по ГХ и ВЭЖХ анализу позволило увеличить межкластерное расстояние, тем самым разделив близкие по красящему составу образцы синих шариковых ручек.

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

### Литература

1. Magdalena Ezcurra, Juan M.G. Góngora, Itxaso Maguregui, Rosa Alonso. Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper // *Forensic Sci. Int.* 2010. Vol. 197 (1–3). P. 1-20.
2. 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. Vol. 40 (2). P. 270-277.



## Методические подходы определения антиоксидантных свойств на примере гелевых композиций

Куба А. В.

Студент, 3 курс бакалавриата

Вятский государственный университет, Киров, Россия

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

На протяжении многих лет биологическую роль образующихся в клетках окислителей видели лишь в их токсическом действии. С увеличением уровня окислителей в организме связывают развитие многих заболеваний человека, включая атеросклероз, цирроз печени и другие [1–3]. Большинство используемых методик оценки свойств антиоксидантов (АО), а также термины и единицы измерения содержания АО не всегда универсальны и однозначны [4].

**Цель работы.** Разработать методику определения антиоксидантной активности объектов синтетического и растительного происхождения фармацевтического и косметического назначения.

**Материалы и методы.** Объектом исследования являются способы определения кислорода в растворе. Используются методы потенциометрии, мониторинга уровня растворенного кислорода с помощью анализатора растворенного кислорода (оксиметра).

### Результаты и обсуждение.

Методика прямого безреагентного потенциометрического определения форм кислорода не является эффективной. Результаты потенциометрических измерений не поддаются общей закономерности по сравнению с результатами амперических.

Результаты экспериментов, проведенных для установления градуировочной характеристики определения форм кислорода амперическим методом можно представить в виде графиков (рис. 1, 2).

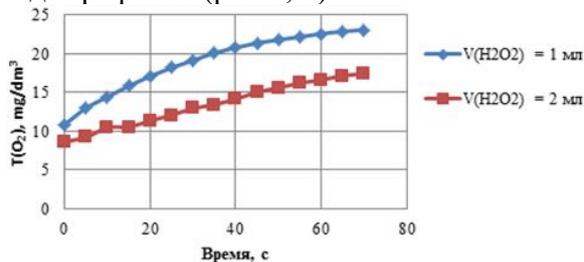


Рис. 1. Зависимость количества растворенного кислорода в растворе с гелем от продолжительности эксперимента

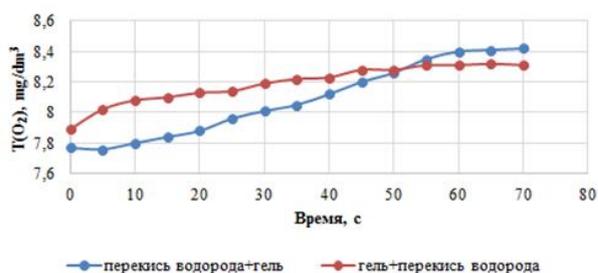


Рис. 2. Зависимость количества растворенного кислорода в растворе с гелем от продолжительности эксперимента (без добавления катализатора)

**Заключение.** Предложенные новые подходы, основанные на реальных механизмах действия АО в организме, не удовлетворяют ряду требований, однако полученные результаты исследования имеют значение для электроаналитической химии и смежных областей медицины, биохимии, фармации, в которых изучаются процессы свободно-радикального окисления и антиоксидантного действия.

### Литература

1. Мартинович Г.Г., Черенкевич С.Н. Окислительно-восстановительные процессы в клетках: Монография. Мн.: БГУ, 2008.
2. Меньщикова Е.Б., Зенков Н.К., Ланкин В.З. Окислительный стресс. Патологические состояния и заболевания. Новосибирск, 2008.
3. Зенков Н. К. Окислительный стресс. М, 2001.
4. Wendel A. Enzymes acting against reactive oxygen // Enzymes: Tools and Targets. Basel: Karger. 1988. P. 161S –167S.



**Вольтамперометрическое и последовательное инъекционное амперометрическое определение аскорбиновой кислоты, парацетамола и фенилэфрина на электроде, модифицированном оксидами меди и иридия, в лекарственных препаратах**  
**Кириленко Д.А., Коряковцева Д.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.**

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*E-mail: [dasha.kirilenko.370633@mail.ru](mailto:dasha.kirilenko.370633@mail.ru)*

Комплексные лекарственные препараты, облегчающие симптомы простудных заболеваний и гриппа, сегодня широко распространены в аптечной сети. Основными действующими веществами в них являются аскорбиновая кислота (АК), парацетамол (ПЦ) и фенилэфрин (ФЭ).

Основными тенденциями в развитии современной аналитической химии являются миниатюризация и повышение чувствительности анализа, в связи с чем, большое распространение получают проточные методы в сочетании с амперометрическим детектированием.

В настоящей работе сопоставлена электрокаталитическая активность электроосажденных на стеклоуглеродном электроде (СУ) оксидов меди ( $\text{CuO}_x$ ), иридия ( $\text{IrO}_x$ ), а также их бинарной системой при окислении АК, ПЦ и ФЭ. Была оценена возможность амперометрического детектирования АК, ПЦ и ФЭ на рассматриваемых химически модифицированных электродах (ХМЭ) в условиях последовательного инъекционного анализа (ПослИА).

Осаждение оксидов металлов и их бинарной системы проводили электрохимически. Использование ХМЭ приводит к регистрации четко выраженных пиков окисления субстратов при потенциалах окисления модификатора в условиях вольтамперометрии. Высота регистрируемого сигнала линейно связана с концентрацией АК, ПЦ и ФЭ в растворе.

Каталитический отклик ХМЭ с бинарной системой  $\text{CuO}_x$ -  $\text{IrO}_x$  отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью. Использование электрода композитного электрода по сравнению с немодифицированным СУ позволяет повысить чувствительность определения и снизить нижнюю границу определяемых содержаний до  $1 \times 10^{-6}$  М.

Разработанный ХМЭ был использован для амперометрического определения рассмотренных органических соединений в условиях ПослИА. Для АК, ПЦ и ФЭ были определены электрохимические и гидродинамические условия регистрации ПослИА-сигнала на ХМЭ в кислой среде. Значения, при которых регистрировали наибольший по величине сигнал, были выбраны в качестве рабочих условий амперометрического детектирования рассматриваемых соединений в потоке.

Полученные результаты использованы для разработки селективного амперометрического способа определения АК, ПЦ и ФЭ в лекарственных препаратах. Правильность методик оценена методом введено-найдено. Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) не превышает 5.0 % во всем диапазоне исследуемых концентраций.

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





## Определение суммы антиоксидантов в экстракте зерномицелия Ежовика гребенчатого

Козачок С.С., Нилова А.Б.

Студенты, 2 курс

Вятский государственный университет,  
Институт химии и экологии, Киров, Россия

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

Ежовик гребенчатый (от лат. *Hericium erinaceus*) – гриб семейства герициевых порядка сыроежковых. Ежовик гребенчатый является источником многих биологически активных веществ (эринацины, героциноны, эгостерол, эрготионеин и т. д.), оказывающих стимулирующее влияние на рост и регенерацию нервных клеток [1]. Однако большинство исследований не акцентируют своё внимание на изучении содержания суммы антиоксидантов, играющих большую роль в физиологической активности экстрактов из Ежовика.

В данном исследовании для определения содержания антиоксидантов в этанольном экстракте (10 г зерномицелия заливали 500 мл водно-спиртового раствора) Ежовика гребенчатого были адаптированы методики: инверсионной вольтамперометрии, потенциометрии и перманганатометрии. Метод инверсионной вольтамперометрии основан на изменении тока электровосстановления пероксида водорода на электроде после введения антиоксидантов. Потенциометрический метод основан на изменении потенциала платинового электрода после взаимодействия антиоксидантов с медиаторной системой  $K_3[Fe(CN)_6] / K_4[Fe(CN)_6]$  (0,01 / 0,00001 н). Метод перманганатометрии включал в себя взаимодействие антиоксидантов анализируемой пробы с перманганатом калия в кислой среде. Результат определения суммы антиоксидантов в экстракте *H. Erinaceus* представлен в таблице 1.

Таблица 1. Результат определения суммы антиоксидантов в экстракте *H. Erinaceus*

В пересчете на стандарт	Метод		
	Инверсионная вольтамперометрия	Потенциометрия	Перманганатометрия
Л-глутатион, мг/мл	0,790±0,120	<u>0,0737</u>	0,441±0,022
Аскорбиновая кислота, мг/мл	4,870±0,417	<u>0,0384</u>	0,394±0,019
Кверцетин, мг/мл	0,680±0,085	<u>0,0325</u>	0,106±0,006

Примечание: относительная ошибка для результатов, полученных методом потенциометрии, не превышает 5%.

Так как все примененные методы не селективны и позволяют определить сумму антиоксидантов согласно потенциалу применяемого окислителя, то следует отметить, что методом потенциометрии сумма антиоксидантов определяется в меньшем количестве, в большем – методом инверсионной вольтамперометрии. Что согласуется с величинами стандартных потенциалов (чем больше потенциал, тем в большей степени произошло окисление антиоксидантов). Данный факт необходимо учитывать в исследованиях, предполагая в каких-именно условиях будет применен экстракт.

### Литература

1. Suleiman, W.B. In vitro assessment of multipotential therapeutic importance of *Herichium erinaceus* mushroom extracts using different solvents / W.B. Suleiman, R.M. Shehata, A.M. Younis // *Bioresources and Bioprocessing* : электронный журнал. – URL: <https://doi.org/10.1186/s40643-022-00592-6>. – Дата публикации: 16.09.2022.



**Сравнительный анализ спектральных свойств производных BODIPY****Кокурина Т.В.<sup>1</sup>, Ксенофонтова К.В.<sup>1,2</sup>, Марфин Ю.С.<sup>2</sup>**

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия<sup>2</sup>Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, РоссияE-mail: [kokurina-t@mail.ru](mailto:kokurina-t@mail.ru)

В настоящее время борфторидные комплексы дипиррометена, также известные как BODIPY, привлекают внимание учёных в виду своих примечательных свойств и широкого спектра применения. BODIPY отличаются высокой фото- и термостабильностью, узкими полосами поглощения и испускания, высокими значениями молярных коэффициентов поглощения и квантовых выходов флуоресценции, а также возможностью разнообразных модификаций структуры для настройки получаемых свойств и потенциального применения. BODIPY используются как сенсоры на pH, вязкость и полярность среды, в качестве агентов для фотодинамической терапии, для маркировки биологических объектов и др.

В рамках данной работы были получены два производных BODIPY, различающихся заместителем в *мезо*-положении дипирринового остова (рис. 1). 4-(1,3,5,7-тетраметил-4,4-дифтор-2,6-диэтил-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацен-8-ил)-гваякол (van-BODIPY) был синтезирован и идентифицирован впервые и представляет особый интерес в качестве флуоресцентного pH-сенсора с необычной для борфторидных комплексов дипиррометена областью отклика. В качестве родственной структуры был получен ранее известный 1,3,5,7-тетраметил-8-фенил-4,4-дифтор-2,6-диэтил-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацен (phe-BODIPY).

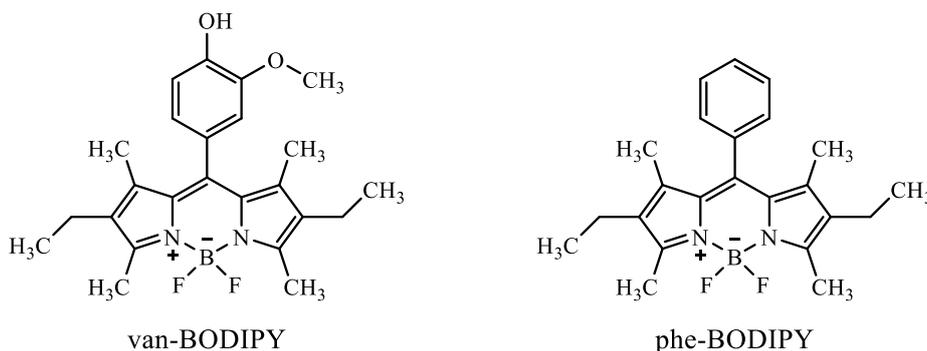


Рис. 1. Структуры объектов исследования

Для соединений были изучены и сопоставлены спектральные свойства, показано влияние на них природы молекулярного окружения. Был обнаружен сенсорный отклик, проявляемый van-BODIPY при pH > 10 (рис. 2). Кроме того, были исследованы агрегационные процессы, характерные для борфторидных комплексов дипиррометена. Также было изучено взаимодействие комплексов с бычьим сывороточным альбумином.

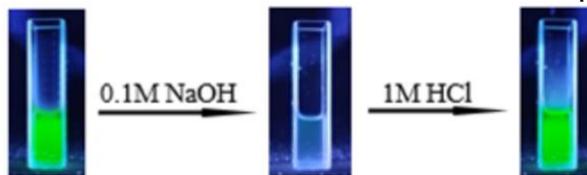


Рис. 2. Сенсорный отклик van-BODIPY на кислотность среды

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-10167) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

**Определение концентрации серебра в лекарственных препаратах****Копин В. А., Толкачева Л. Н.**

Студент, 2 курс бакалавриата

Тверской государственный университет,

химико-технологический факультет, Тверь, Россия

E-mail: [vladkopin9@gmail.com](mailto:vladkopin9@gmail.com)

Лекарственные средства с содержанием серебра уже не одно столетие используются по всему миру. Были доказаны лечебные свойства данного элемента, и не только лечебные, бактерицидные и даже омолаживающие [1]. Но главная особенность этих препаратов, в том, что необходимо использовать точную концентрацию серебра, так как при низких концентрациях антисептические и целебные свойства серебра не проявляются, а при слишком высоких серебро может представлять смертельную опасность для организма.

Целью исследовательской работы являлось определение содержания серебра в лекарственных препаратах.

Объектами научного исследования являлись капли для носа с ионами серебра различных производителей: протаргол (ФармХимКомплекс НПК (цена-189 р.)), протаргол (Тверская фармацевтическая фабрика (цена-142 р.)) и сиалор (Обновление ПФК (цена-596 р.)), протаргол (Ереван. Армения (цена-205 р.)), протаргол (Кировская фармацевтическая фабрика (цена-193 р.)). Во всех препаратах производители отмечают концентрацию серебра 0,012 М, так как при 0,012 М серебро начинает проявлять свои лечебные свойства. При этом концентрация должна быть не выше, чем 0,020 [2].

Для количественного определения серебра был выбран титриметрический метод анализа (методика Фольгарда), который позволил определить точную концентрацию образцов [3].

Таблица 1. Значения, полученные при анализе лекарственных препаратов

Название	V(аликв.) мл	C (титр.), М	V <sub>ср</sub> (титр.), мл	C <sub>ср</sub> (Ag <sup>+</sup> ), М
Протаргол (НПК)	2	0.020	1.2170	0.01217
Протаргол (ТФФ)			1.2820	0.01282
Сиалор (ПФК)		0.005	4.8330	0.01250
Протаргол (ЭСКО-ФАРМ)			5.5367	0.01384
Протаргол (КФФ)			5.7500	0.01437

Таким образом, при сравнение различных препаратов на основе серебра можно сделать вывод, что везде производитель очень точно обозначил концентрацию серебра, и при этом серебро находится в количестве, не превышающем допустимые значение, следовательно, не представляет опасности для организма. Так же следует отметить, что не смотря на большую разницу в стоимости препаратов протарголов и сиалора (более чем в 3 раза), обнаруженная концентрация активного компонента – ионов серебра, практически идентична. Отличие наблюдается в форме выпуска и сроках годности, которые не влияют на лечебные свойства данных препаратов. Для использования наиболее выгодным и не уступающим по эффективности является протаргол от тверского производителя.

**Литература**

1. Аналитическая химия серебра / В. Ф. Торопова [и др.] – М.: Наука, 1975. – 264 с.
2. Мосин О. В. Коллоидное серебро в бионанотехнологии / О.В. Мосин, И. Игнав // Бионанотехнологии и биоматериаловедения. – 2012. – №-5-6 (23-24). – С.49 – Режим доступа к журналу: <https://cyberleninka.ru/article/n/kolloidnoe-serebro-v-bionanotehnologii> – 04.12.2023.
3. Александрова Э. А. Химические методы анализа / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. – М.: Юрайт, 2023. – 533 с.





## Разработка и валидация методики пептидного картирования рекомбинантного моноклонального антитела инфликсимаб

*Кочерженко А.М., Мартынов Л.Ю.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

*«РТУ МИРЭА – Российский технологический университет»*

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

*E-mail: kocherzhenko-an@mail.ru*

Применение моноклональных терапевтических антител является инновационным подходом к лечению различных заболеваний, таких как рак, аутоиммунные и инфекционные заболевания. Эти препараты действуют путем связывания со специфическими молекулами на поверхности клеток (антигенами) и блокирования их активности или предотвращения взаимодействия с другими клетками. Моноклональные антитела могут применяться как самостоятельный метод лечения, так и в сочетании с другими видами терапий, такими как химио- и радиотерапия [1].

Согласно требованиям нормативной документации лекарственные препараты на основе рекомбинантных белков должны быть охарактеризованы по показателю “Идентификация”. Одним из таких методов является пептидное картирование, которое позволяет подтвердить первичную структуру белковых молекул, определить возможные изменения первичной структуры, оценить воспроизводимость технологического процесса получения активной фармацевтической субстанции и генетическую стабильность продуцента. Принцип метода заключается в химическом или ферментативном расщеплении белков до образования пептидных фрагментов с последующим их разделением и идентификацией. Составление пептидных карт может рассматриваться как метод «отпечатков пальцев» белка.

Инфликсимаб - химерное рекомбинантное моноклональное антитело, состоящее на 75% из человеческой и на 25% из мышьиной последовательности, которое специфически связывает растворимый и мембраносвязанный ФНО $\alpha$ . Препарат применяется при лечении ряда заболеваний, включая ревматоидный артрит, псориаз, анкилозирующий спондилит [2]. Согласно данным государственного реестра лекарственных средств в России зарегистрировано три лекарственных препарата на основе моноклонального антитела инфликсимаб.

В соответствии с требованиями ГФ РФ XV OFC.1.7.2.0035.18 «Пептидное картирование» проведена разработка и валидация методики пептидного картирования рекомбинантного моноклонального антитела инфликсимаб. Подобраны условия пробоподготовки белка, которые включают этапы выделения и очистки, а также избирательного расщепления пептидных связей. Оценена полнота гидролиза белка при предлагаемых условиях расщепления методом электрофореза в полиакриламидном геле. Разделение полученных в результате ферментативного гидролиза пептидных фрагментов выполняли методом обращенно-фазовой хроматографии с диодноматричным детектированием. Расшифровка хроматографических пиков выполнялась с использованием ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектором. Валидационные испытания методики были выполнены в соответствии с требованиями ГФ РФ XV OFC.1.1.0012 «Валидация аналитических методик». Разработанная методика может быть использована для проведения анализа рекомбинантного моноклонального антитела инфликсимаб по показателю качества “Идентификация”.

### Литература

1. Wang X., An Z. Molecular and functional analysis of monoclonal antibodies in support of biologics development // Protein & cell. 2018. Vol. 9(1). P. 74-85.
2. Marzo, M., Felice, C., Rapaccini, G. L., et. al. Infliximab: A Review of Its Use in the Treatment of Inflammatory Bowel Disease // Clinical Medicine Insights: Therapeutics. 2011. Vol. 3. P. 15-29.



## Экологически безопасный способ колориметрического определения фосфатов в продуктах детского питания с применением мицеллярной микроэкстракции

Кочеткова М.А.<sup>1</sup>, Двойных Д.Д.<sup>2</sup>, Булатов А.В.<sup>1</sup>, Тимофеева И.И.<sup>1</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

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

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st068389@student.spbu.ru](mailto:st068389@student.spbu.ru)

В последнее время в пищевой промышленности в качестве влагоудерживающих агентов, эмульгаторов, стабилизаторов и регуляторов кислотности широкое применение нашли фосфаты (Е339, Е340, Е341, Е343) [1]. Несмотря на то, что данные пищевые добавки улучшают качество продуктов питания, чрезмерное их употребление может привести к остеопорозу, заболеваниям печени и почек [2]. В связи с этим, контроль содержания фосфатов в продуктах питания является важной аналитической задачей. Для этого на данный момент разработаны различные способы, однако зачастую они характеризуются длительной и трудоемкой пробоподготовкой, а также использованием дорогого оборудования. Учитывая тенденцию к проведению анализа во внелабораторных условиях, актуальной задачей является разработка простого и экспрессного тест-способа с низкой стоимостью для определения фосфатов в продуктах питания.

В данной работе предложен тест-способ колориметрического определения фосфатов в продуктах питания, основанный на предварительном извлечении окрашенного дериватива аналита в супрамолекулярный растворитель на основе алкилполигликозидов, которые являются экологически безопасными неионогенными поверхностно-активными веществами. Пробоподготовка включает в себя добавление фотометрического реагента к водной вытяжке продукта питания, при этом происходит образование «синей» формы гетерополикислоты фосфора. Введение к пробе алкилполигликозида в концентрации выше критической концентрации мицеллообразования с последующим добавлением карбоновой кислоты в качестве агента коацервации приводит к образованию фазы супрамолекулярного растворителя. Концентрацию фосфатов определяют путем измерения интенсивности окраски органической фазы с помощью камеры смартфона или визуально с использованием цветовой шкалы (рис. 1). Разработанный способ был проиллюстрирован на примере определения фосфатов в детском питании.

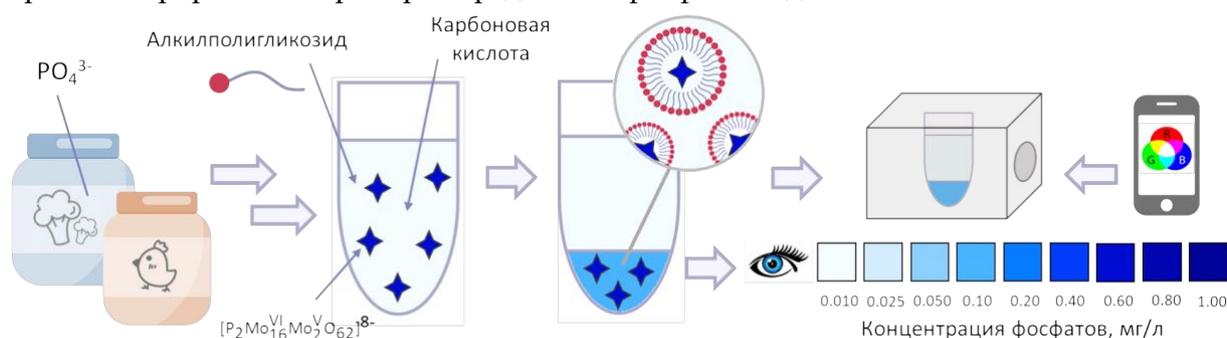


Рис. 1. Схема проведения анализа

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект № 24-23-00052, <https://rscf.ru/project/24-23-00052/>).

### Литература

1. Teixeira B., Vieira H., Lourenco H., Goncalves S., Martinsa M.F., Mendesa R. Control of phosphate levels in seafood products from the Portuguese market: Is there a need for concern? // J. Food Compos. Anal. 2017. Vol. 62. P. 94-102.
2. Rubio-Aliaga I. Phosphate and Kidney Healthy Aging // Kidney Blood Press Res. 2020. Vol. 45. P. 802-811.



## Новые подходы к определению массовых долей алюминия, фосфора, кремния в ферросплавах методом АЭС - ИСП

*Кошкина Д.В., Шашканова О.Ю.*

*Студент, 5 курс специалитета*

*Липецкий государственный технический университет,  
металлургический факультет, Липецк, Россия*

*E-mail: darya.kochk@yandex.ru*

Качество продукции, выпускаемой металлургическими предприятиями, во многом определяется результатами химического анализа металлов, сплавов и вспомогательных материалов в том числе ферросплавов [1]. Анализу ферросплавов уделяется повышенное внимание, поскольку они широко применяются в металлургии для удаления растворенного кислорода из расплавленного металла, для раскисления стали и в качестве легирующих элементов. На данный момент согласно стандартам ГОСТ и ТУ для анализа ферросплавов рекомендованы такие методы, как титриметрия, гравиметрия и спектрофотометрия. Наряду с этим развиваются и современные инструментальные методы анализа – рентгенофлуоресцентная и атомно-эмиссионная спектроскопия.

Метод АЭС ИСП положительно зарекомендовал себя в анализе материалов металлургического производства (конструкционных сталей, некоторых ферросплавов), поскольку имеет хорошие метрологические характеристики, позволяет определять макро- и микроконцентрации компонентов.

Целью данной работы является изучение условий и разработки метода автоклавной пробоподготовки ферромарганца и феррохрома в условиях микроволнового нагрева и последующего определения массовых долей алюминия, фосфора, кремния методом АЭС ИСП.

Важным этапом при анализе ферросплавов является подготовка пробы, которая должна отвечать требованиям безопасности и осуществляться с минимальным влиянием человеческого фактора, не допускать потерь и загрязнения проб [2]. При исследовании компонентного состава ферромарганца и феррохрома были обоснованы составы кислотных смесей и температурно-временные режимы микроволнового нагрева автоклава для полного переведения в раствор ферросплавов при использовании минимальных объемов концентрированных кислот ( $\leq 12 \text{ см}^3$ ) за минимальный промежуток времени.

Для разложения проб феррохрома рекомендован двухэтапный режим, который обусловлен пассивацией хрома азотной кислотой. В составе реакционной смеси на первом этапе разложения увеличено содержание плавиковой кислоты для исключения образования осадка кремниевой кислоты. Таким образом, для разложения феррохрома использовали двухэтапный микроволновый нагрев автоклава: на первом этапе образец подвергается действию смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} + \text{HF}$  при  $200^\circ\text{C}$ ; на втором этапе смесь дополняется азотной кислотой и нагрев осуществляется до  $100^\circ\text{C}$ .

Основным компонентом кислотного раствора для микроволнового растворения ферромарганца, включающего значительное количество марганца, является соляная кислота. Экспериментально установлено, что для исключения разгерметизации автоклава при нагреве в реакционную смесь необходимо вводить высококипящую серную кислоту, снижающую давление насыщенного пара. Таким образом, для разложения ферромарганца использовали реакционную смесь  $3\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 + \text{HF} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  и температуру  $200^\circ\text{C}$ .

### Литература

1. Чапала Ю.И. Ферросплавы, модификаторы и лигатуры в литейном производстве // Метотехника. 2018. 15 с.
2. Тормышева Е.А. Микроволновая пробоподготовка ферросплавов перед анализом АЭС с ИСП // Материалы съезда аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности». – М., 2010. С. 295.



## Аналитический контроль полуавтоматической очистки оксида графена

*Кошлань В.В., Ратова Д.-М.В., Каплин А.В.*

*Студент, 2 курс специалитета*

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

*E-mail: svcrossover@mail.ru*

Оксид графена (ОГ) является перспективным материалом и обладает широким спектром применений в медицине, химической технологии, экологии и других областях, тесно связанных с жизнедеятельностью человека. С помощью мембран на основе ОГ можно проводить очистку загрязненной воду, разделять газовые смеси, оксид графена также может использоваться в медицине для создания искусственных почек или адресной доставки лекарств.

Существует несколько методик получения ОГ, одной из которых является метод Хаммерса, основанный на окислении-расслоении графита перманганатом калия, вследствие чего на выходе получается оксид, который загрязнён примесями окислителей и др., что приводит к неверным результатам определения степени окисленности С/О в методе РФЭС и невозможным результатам при оценке соотношения С/О другими методами.

Очистку ОГ производили при помощи специальной системы, состоящей из перистальтического насоса, магнитной мешалки, диализной камеры (Slide-A-Lyzer, 2 кДа отсечка по молекулярной массе), реакционной ёмкости (химический стакан), канистр с реагентами, кондуктометрического и потенциометрического датчиков (см. рис.1). Очистка состоит из двух последовательных этапов: удаление примесей при помощи растворов ЭДТА и  $H_2O_2$  и последующее промывание диализной камеры деионизованной водой с целью удаления остатков реагентов и остатков, связанных в комплекс металлов. Степень очистки контролировали с помощью методов ИСП-АЭС и ИК-спектроскопии.

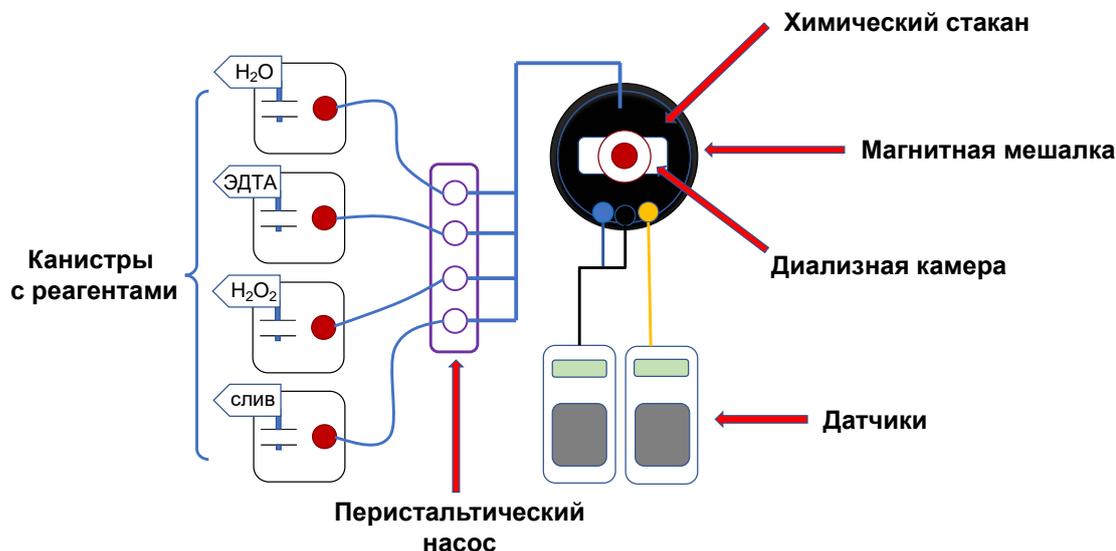


Рис. 1. Устройство системы для очистки ОГ

В докладе будут представлены данные по оценке Льюисовских и Брэнстедовских кислотных центров очищенного ОГ с использованием методов ИК-НПВО спектроскопии и твердотельного ЯМР при сверхскоростном вращении образцов под магическим углом (MAS) на ядрах  $^{13}C$ , а также оценены метрологические характеристики методик.



## Разработка подходов к определению маркеров нейромедиаторного обмена методами флуоресцентного анализа и спектроскопии ГКР

*Крылов М.О., Яренков Н.Р., Капитанова О.О.*

*Студент, 3 курс специалитета*

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

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

Нейромедиаторный обмен – это сложная система, в основе которой лежит взаимодействие нейронов с низко- и высокомолекулярными соединениями, называемыми маркерами. Изменения концентрации этих веществ (нейротрансмиттеров) даже на наномолярном уровне приводит к серьезным последствиям для организма, что делает их селективное чувствительное определение важной биоаналитической задачей.

Одним из перспективных методов для решения поставленной задачи является спектроскопия ГКР, сочетающая в себе преимущества рамановской спектроскопии с ее высокой селективностью (метод молекулярных отпечатков) и эффекта поверхностного плазмонного резонанса, наблюдаемого на поверхности наночастиц благородных металлов (Au, Ag). Благодаря этому эффекту достигается усиление аналитического сигнала вплоть до  $10^6$  раз, что позволяет увеличить чувствительность определения аналитов.

В данном исследовании были синтезированы наночастицы серебра (НЧ Ag), полученные растворным методом, а также получены сенсорные элементы, представленные композитными структурами на основе хитозана и НЧ Ag. Выбор серебра обусловлен более высокими коэффициентами усиления (КУ) и относительной дешевизной по сравнению с золотом. При использовании НЧ Ag достигается усиление не только рамановского, но и флуоресцентного сигналов, что потенциально позволяет проводить определение аналитов этими методами. Полимерная матрица позволяет получить равномерное распределение НЧ по ее поверхности и как следствие, воспроизводимый аналитический сигнал.

В качестве исследуемого соединения был выбран нейромедиатор, участвующий в деятельности центральной нервной системы, дофамин (ДА). Его избыточное содержание может приводить к развитию болезни Паркинсона, шизофрении и других неврологических заболеваний. Связывание ДА в комплексы с d- и f-металлами, а также использование НЧ Ag позволяет проводить его селективное чувствительное определение методами спектроскопии резонансного ГКР и металл-усиленной флуоресценции.

Для оценки КУ полученных наночастиц и поверхностей синтезировали комплексы ДА с  $Tb^{3+}$  в буфере НЕРЕС (исследование флуоресцентным методом) и  $Cu^{2+}$  с 4-аминоантипирином (исследование методом спектроскопии ГКР). В работе использовали разные типы наночастиц, полученные в присутствии стабилизатора на основе поливинилпирролидона (ПВП) и без него. Спектры флуоресценции системы  $\{Tb^{3+}$ –НЕРЕС – ДА $\}$  – НЧ Ag показали, что интенсивность флуоресценции увеличивается в несколько раз в присутствии наночастиц, полученных с использованием ПВП. Подобранные частицы усиливали сигнал комплекса ДА в  $4.4 \pm 0.6$  ( $n=3$ ,  $P=0.95$ ), что способствует повышению чувствительности флуориметрического определения катехоламинов.

Максимум поглощения комплекса ДА с  $Cu^{2+}$  и 4-аминоантипирином совпадает с длиной волны возбуждающего лазерного излучения (532 нм), что позволяет достичь резонансного рамановского рассеяния в целях дополнительного усиления аналитического сигнала. Использование данной системы позволило дополнительно усилить интенсивность сигнала на 2 порядка и получить спектры с лучшей разрешенностью линий. КУ для композитов с НЧ Ag, содержащими ПВП, оказался в 2.2 раза выше КУ композитов с НЧ Ag без полимера и составил  $KU = (4.4 \pm 0.5) \cdot 10^4$  ( $n=3$ ,  $P=0.95$ ). Предел обнаружения ДА составил 0.74 мкМ с диапазоном линейности от 1 мкМ до 8 мкМ.





## Сорбционное концентрирование фторхинолонов на магнитном сверхсшитом полистироле

*Кулинич Я.А., Толмачева В.В., Аняри В.В.*

*Студент, 5 курс специалитета*

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

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

Фторхинолоны находят широкое применение в фармацевтической практике как эффективные противомикробные средства. Благодаря широкому спектру фармакологического действия и низкой стоимости их широко используют и в ветеринарии для профилактики и лечения различных заболеваний животных. Кроме того, эти препараты добавляют в корма в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных животных для повышения продуктивности животноводства. Широкое, а зачастую и неконтролируемое применение хинолонов в практике обуславливает потенциальную возможность присутствия остаточных количеств этих препаратов в животноводческой продукции и представляет потенциальную угрозу здоровью людей. В России, таможенным союзом утверждены максимально допустимые уровни (МДУ) на остаточные количества фторхинолонов в продуктах питания, которые составляют 0.03–1.5 мкг/кг. Существует проблема определения фторхинолонов и в объектах окружающей среды: сточных водах фармацевтических и сельскохозяйственных производств, поверхностных и подземных водах, почвах. В связи с низкими содержаниями фторхинолонов в указанных матрицах и сложностью их состава определению этих соединений предшествует обязательная пробоподготовка. Среди различных методов, предложенных в последнее время для выделения и концентрирования фторхинолонов, по-видимому, наиболее перспективны сорбционные методы выделения, обладающие высокой эффективностью и не требующие использования большого количества токсичных органических растворителей.

В настоящей работе в качестве сорбента предложено использовать магнитный сверхсшитый полистирол. Магнитный сорбент получали путем сорбции предварительно синтезированных наночастиц  $Fe_3O_4$  на сверхсшитом полистироле (Диапак-ПЗ). Цель работы состояла в изучении особенностей сорбции фторхинолонов на магнитном сверхсшитом полистироле и оценке возможности его применения для группового концентрирования этих соединений.

Объектами исследования служили левофлоксацин, ломефлоксацин и норфлоксацин. Изучено влияние различных факторов, таких как время контакта фаз, pH растворов и концентрация фторхинолонов, на сорбцию. Время установления сорбционного равновесия для всех изученных веществ не превышает 20 мин. Фторхинолоны являются амфотерными соединениями за счет наличия в их структуре amino- и карбоксигрупп, поэтому pH раствора является одним из основных факторов, влияющих на сорбцию этих соединений. Максимальная сорбция (96–98 %) левофлоксацина, ломефлоксацина и норфлоксацина наблюдается при pH 6–8, в области доминирования их цвиттер-ионных форм. Показано, что изотермы сорбции описываются уравнением Ленгмюра. Рассчитаны физико-химические параметры сорбции, такие как сорбционные емкости магнитного сверхсшитого полистирола по отношению к фторхинолонам, константы сорбционного равновесия и изменения энергии Гиббса. Установлено, что количественная десорбция фторхинолонов достигается при использовании 2 мл метанола.

*Работа выполнена в рамках темы по госзаданию АААА-А21-121011990021-7 и в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».*





## Определение сукралозы в комбинированных подсластителях методом ВЭЖХ на колонке с комплексообразующим сорбентом

*Лаптев А.Ю., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н.*

*Аспирант 4-го г/о*

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

*E-mail: [andrey.u.l@mail.ru](mailto:andrey.u.l@mail.ru)*

В последние годы подсластители стали играть более заметную роль в пищевой промышленности. Это во многом связано с тем, что люди стали внимательнее относиться к количеству потребляемых калорий, поскольку переход на использование заменителей сахара может способствовать снижению массы тела. Однако есть исследования, утверждающие, что долгосрочное использование заменителей сахара может негативно сказаться на здоровье человека, приводя к различным нарушениям в метаболических процессах в организме. Сукралоза является одним из широко используемых высокоинтенсивных подсластителей. Ее получают из сахарозы за счет замещения трех гидроксильных групп на атомы хлора. Сладость сукралозы примерно в 650 раз превышает сладость сахарозы, поэтому в пищевые добавки, содержащие сукралозу, добавляют наполнители, чтобы достичь оптимальной сладости, близкой к сладости сахара. В качестве наполнителей часто используются многоатомные спирты, такие как сорбит, ксилит, маннит, эритрит, мальтит. Одним из самых популярных многоатомных спиртов, используемых в качестве заменителя сахара, является натуральный четырехуглеродный спирт эритрит, обладающий сладостью примерно 70 % от сладости сахарозы. Повышенное содержание подсластителей может отрицательно влиять на организм человека. В связи с этим важное значение приобретает контроль состава комбинированных подсластителей.

В данной работе проведено определение содержания сукралозы на фоне избытков эритрита в комбинированных подсластителях при помощи гидрофильной ВЭЖХ на колонке с комплексообразующим сорбентом на основе силикагеля с привитыми группами 2-гидроксиэтилиминодиуксусной кислоты (ГИДК), насыщенной ионами лантана.

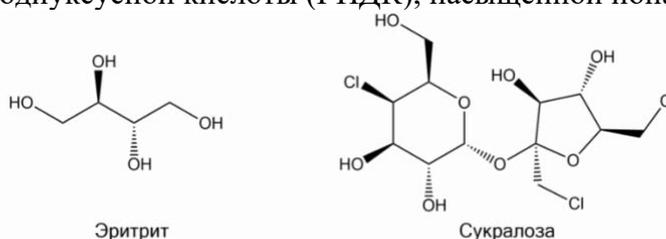


Рис. 1. Структурные формулы подсластителей

Установлены закономерности удерживания и определены оптимальные условия хроматографического разделения эритрита и сукралозы на колонке с комплексообразующим сорбентом в форме комплексов с ионами лантана. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрила и воды (95:5 об.%) [1]. Предложен простой способ определения низкого содержания сукралозы на фоне больших количеств эритрита в комбинированных подсластителях с использованием ее относительного концентрирования в ацетонитриле. Количественное определение сукралозы проводили с помощью способа стандартных добавок, предел обнаружения составил 21 мкг/мл.

### Литература

1. Laptev A.Y., Rozhmanova N.B., Nesterenko, P.N. Retention behavior of carbohydrates on metal loaded chelating stationary phase under conditions of hydrophilic interaction liquid chromatography // J. Chromatogr. A. 2024. Vol. 1714. P. 464551.





## Сенсорные поверхности для определения N- и O-содержащих маркеров качества нефтепродуктов методом комбинационного рассеяния

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

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

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

Важной задачей химического анализа является высокочувствительное определение экотоксикантов. Фенольные соединения, пиридин и его гомологи являются стойкими загрязнителями окружающей среды и маркерами качества нефтепродуктов. Эти соединения попадают в воду и атмосферный воздух при переработке нефтепродуктов, а также при использовании некачественного топлива. Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния в варианте резонансного и/или поверхностного усиления – перспективный метод определения данных аналитов на уровне ПДК в разных средах и матрицах.

Примером N-содержащего маркера качества нефтепродуктов является пиридин. Это легколетучее соединение, поэтому для его определения необходимо использовать в составе сенсорного элемента подходящий сорбент. Показано, что добавка в плазмонный сенсорный элемент оксида графена повышает стабильность сигнала, позволяет проводить воспроизводимый анализ методом ГКР и определять пиридин на уровне 10 мМ.

Фенольные соединения – O-содержащие маркеры качества нефтепродуктов – необходимо определять в различных средах: неводных для контроля качества топлив и водных для контроля качества сточных вод.

Предложена индикаторная система для определения фенольных соединений в неводных средах с помощью связывания их в комплексы с переносом заряда (КПЗ). Фенольные соединения являются  $\pi$ -донорами, в качестве  $\pi$ -акцепторного соединения был выбран 3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинон (ДДХ). Были получены следующие окрашенные КПЗ (длины волн, характерные для максимумов поглощения комплексов): фенол:ДДХ – 562 нм, *m*-крезол:ДДХ – 588 нм, *o*-крезол:ДДХ – 605 нм, 2,5-диметилфенол:ДДХ – 637 нм, 2,4-диметилфенол:ДДХ – 666 нм, *p*-хлорфенол:ДДХ – 588 нм. Таким образом, максимум поглощения фенольных соединений сдвигается из УФ в видимую область спектра, что открывает возможность реализации дополнительного механизма усиления сигнала КР – резонансного. В качестве сенсорных элементов использовались поверхности на основе наночастиц серебра, полученных пиролизным разложением серебряного комплекса. Описанная индикаторная система в совокупности с усиливающей поверхностью позволяет определять фенольные соединения методом спектроскопии ГКР, предел обнаружения составляет единицы нМ, линейный диапазон – (0,1 – 100,0) мкМ в неводных средах. Недостатком данной индикаторной системы является малая устойчивость КПЗ (Константы устойчивости КПЗ фенольных соединений с ДДХ, определенные методом Фостера-Хаммика-Вардли с применением уравнения Бенеша-Гильдебранда, составили: фенол – 3,4 л/моль, *m*-крезол – 6,1 л/моль, *o*-крезол: – 4,0 л/моль, 2,5-диметилфенол – 6,4 л/моль, *p*-хлорфенол – 3,8 л/моль). В связи с этим для проведения воспроизводимого анализа необходима быстрая пробоподготовка.

В рамках данной работы разрабатывается еще один подход к определению фенольных соединений – в водных средах без использования КПЗ. Для усиления сигнала КР изготовлен сенсорный элемент на основе прочного полимерного материала, покрытого природным оптически-прозрачным полимером хитозаном, на поверхности которого происходит самосборка и закрепление наночастиц серебра. Данные сенсорные элементы демонстрируют коэффициент усиления по родамину 6Ж  $1 \cdot 10^5$ . Использование такого подхода позволяет определять фенольные соединения в водных средах на уровне 1 мкМ без связывания в комплексы.





## Возможности использования ИК-спектроскопии в исследовании химического состава и в технологии продуктов амаранта

*Лентищенко Л.В., Гулькинова М.В.*

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*E-mail: [lentishenko01@yandex.ru](mailto:lentishenko01@yandex.ru)*

Семена амаранта - перспективное сырьё для создания БАД и пищевых продуктов нового поколения, которые способны не только восполнить дефицит эссенциальных нутриентов, но и оказать эффективное биологическое действие. Существенным преимуществом амаранта является высокое содержание белка от 13.1 % до 21.5 % с уникальным аминокислотным составом и отсутствием глютена, что делает его незаменимым для людей, больных целиакией [1]. Однако особенности морфологической и молекулярной структуры компонент семян, как обнаружено нами, препятствуют переносу методик выделения белков из пшеницы, кукурузы, гороха, сои. В связи с этим в настоящее время актуальна проблема разработки способов, которые позволяли бы контролировать содержание белка на разных стадиях его получения из амарантовой муки.

Целью настоящего исследования является разработка экспресс-методики количественного определения белка методом ИК-спектроскопии.

Для данной работы в качестве аналита были использованы супернатанты и осадки, получаемые из обезжиренной и полножировой амарантовой муки путем поэтапного добавления амилосульфата и глюковаморина. ИК-спектры объектов анализа регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 (Thermo Scientific).

Для количественного анализа было выбрано относительное значение интенсивности полосы  $860\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует деформационным колебаниям сахаров крахмала. Данная полоса уникальна тем, что в этой области нет колебаний других компонентов амарантовой муки: белков, жиров, фитостероидов. Для количественного анализа белков была выбрана полоса  $1640\text{ см}^{-1}$  в связи с тем, что полоса Амид I вносит наибольший вклад в валентные колебания связи C=O (80 %). Соотношение интенсивности выбранных значений пропорционально концентрации крахмала и белков. Для сопоставления результатов предварительно была выполнена калибровочная кривая с использованием картофельного крахмала и БСА.

В целях корректировки спектров было проведено зануление по полосе  $860\text{ см}^{-1}$ , в результате которого за истинную интенсивность принималось значение разницы интенсивностей пика и величины шума. Данное значение определялось через уравнение прямой, построенной по координатам точек начала и конца пика, создаваемого деформационными колебаниями сахаров крахмала. Стоит отметить, что в калибровочной кривой не рассматривались точки концентрации крахмала более 50 %, так как интенсивность полосы крахмала ( $1540\text{ см}^{-1}$ ) начинает вносить большой вклад в интенсивность полосы  $1640\text{ см}^{-1}$ , вследствие чего построение калибровочной прямой невозможно без разделения полос. В соответствии с этим корректировка была проведена для каждого образца.

Проведенные нами исследование показали, что наибольшее количество белков содержится в супернатанте обезжиренной муки, прошедшей две стадии ферментации. Присутствие липидов в муке существенно затрудняет выделение белковой фракции.

*В работе использовалось оборудование ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, сотрудникам которого и нашему научному руководителю проф. Е.Н. Офицерову, приносим благодарность.*

### Литература

1. Ofitserov E.N. Amaranth: Perspective material for food-processing and pharmaceutical industry // Chem. Comput. Simulation. Butlerov Commun. 2001. Vol. 2, № 5. P. 2-5.





## Определение витамина К<sub>2</sub> в биологических матрицах методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии

Макаркин С.Д., Вокуев М.Ф.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: stepan.maksrkin@gmail.com

Витамин К — общий термин для наименования гидрофобных и жирорастворимых витаминов, сходного строения и близкой функции в организме. Витамин К по химической природе представляет ряд производных 2-метил-1,4-нафтохинона, необходимых для синтеза белков, обеспечивающих процесс свертывания крови. В целом, витамин К существует в различных формах, таких как филлохинон, менахинон и мениадион, каждая из которых имеет свою биологическую активность и биохимическую функцию. Объектом нашего исследования является менахинон-4 (МК<sub>4</sub>), известный как одна из форм витамина К<sub>2</sub>. В отличие от витамина К<sub>1</sub>, менахинон синтезируется бактериями в кишечнике и также может быть получен из продуктов животного происхождения, таких как мясо и молочные продукты. Несмотря на то, что исследования витамина К продолжаются, понимание его различных форм помогает лучше понять его роль в общем здоровье человека. Целью работы является разработка надежного подхода для определения витамина К<sub>2</sub> в сложных биологических матрицах (плазма и сыворотка крови человека, насекомые *Drosophila*).

На первом этапе работы были выбраны условия масс-спектрометрического детектирования. В результате предварительных экспериментов чувствительность определения МК<sub>4</sub> в режиме химической ионизации при атмосферном давлении оказалась выше, чем при ионизации электрораспылением. Были изучены масс-спектры первого и второго поколения в режиме детектирования положительно и отрицательно заряженных молекул и выбраны следующие MRM-переходы:  $m/z$  444.1-185.1 и  $m/z$  444.1-224.2 в режиме отрицательно заряженных молекул. Для выбранных MRM-переходов оптимизировали следующие параметры масс-спектрометра: потенциал декластеризации, входной потенциал, энергия соударения.

На втором этапе были выбраны оптимальные условия хроматографирования в режиме градиентного элюирования. В качестве подвижных фаз использовали деионизированную воду и метанол. Температура термостата колонки 40°C. Предел обнаружения витамина МК<sub>4</sub> в выбранных условиях составил 11 нг/мл

Для извлечения МК<sub>4</sub> из биологических объектов использовали твердофазную экстракцию (ТФЭ). Сравнивали несколько типов картриджей для ТФЭ с неполярными сорбентами: Oasis HLB (60 мг, Waters, Ирландия), Strata SDB-L (100 мг, Phenomenex, США), CHROMABOND C18 (100 мг, MACHEREY-NAGEL, Германия), CHROMABOND HR-P (300 мг, MACHEREY-NAGEL, Германия). Наиболее оптимальным оказался обращенно-фазовый сорбент CHROMABOND HR-P – высокопористый сополимер полистирола и дивинилбензола. Использовались следующие биологические матрицы: плазма и сыворотка крови человека, мухи-дрозофилы. Для достижения наибольшей степени ТФЭ извлечения витамина МК<sub>4</sub> были выбраны следующих условия: кондиционирование - 3 мл раствора смеси метанол-изопропанол 1:1 и 2 мл раствора вода-метанол 9:1; промывка - 1 мл смеси (50% вода, 50% метанол), затем 0.5 мл метанола; элюирование - 2 мл дихлорметана. Далее упаривали дихлорметан досуха и перерастворяли в 200 мкл подвижной фазы для дальнейшего ВЭЖХ-МС/МС анализа. Степень извлечения и матричный эффект при использовании плазмы составили 71% и 98% соответственно, а в случае эксперимента с сывороткой – 64% и 90% соответственно.

### Литература

1. Yan, Q.; Zhang, T.; O'Connor, C.; Barlow, J. W.; Walsh, J.; Scalabrino, G.; Xu, F.; Sheridan, H. The Biological Responses of Vitamin K<sub>2</sub>: A Comprehensive Review. *Food Sci. Nutr.* 2023, 11 (4), 1634–1656. <https://doi.org/10.1002/fsn3.3213>.



## Получение и модификация цитрат-стабилизированных наночастиц золота для электрофоретического и спектрального анализа биоактивных компонентов

Макарова К.Н., Колобова Е.А., Макеева Д.В., Соловьева Е.В., Карцова Л.А.

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st107419@student.spbu.ru

Наночастицы (НЧ) благородных металлов находят широкое применение в науке и технике, однако их приложения продолжают развиваться, в том числе в области аналитической химии. В настоящее время активно разрабатываются спектральные и электрофоретические методы анализа, в которых НЧ серебра и золота используются в качестве усилителя оптического сигнала или сорбирующей подложки. В первую очередь к таким методам относятся гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) и капиллярный электрофорез, в котором НЧ золота применяются для покрытия внутренних стенок кварцевых капилляров [1]. Цель настоящей работы заключалась в оценке ключевых характеристик НЧ золота, предопределяющих получение развитой заряженной поверхности, которая может быть использована для дальнейшего прямого или опосредованного определения биоаналитов.

В работе получено 18 образцов водных суспензий цитрат-стабилизированных НЧ золота с диаметром  $15 \pm 3$  нм, синтезированных путем восстановления хлорида золота. Для каждого образца определены гидродинамический радиус, дзета-потенциал, максимум, полуширина и абсолютная интенсивность полосы поглощения. Отдельные образцы апробированы для покрытия стенок кварцевого капилляра и в качестве подложки для получения спектров ГКР. На основании полученных данных выявлено прямое влияние концентрации НЧ в получаемой суспензии на насыщенность поверхности капилляра НЧ и, как следствие, времени миграции электроосмотического потока (ЭОП) (Рисунок 1). Сопоставление времён миграции ЭОП в модифицированных капиллярах со значениями дзета-потенциала поверхности НЧ золота, измеренными для них в суспензии, показало, что развитое и стабильное покрытие формируется, когда НЧ имеют отрицательное значение дзета-потенциала не менее  $-40$  мВ.

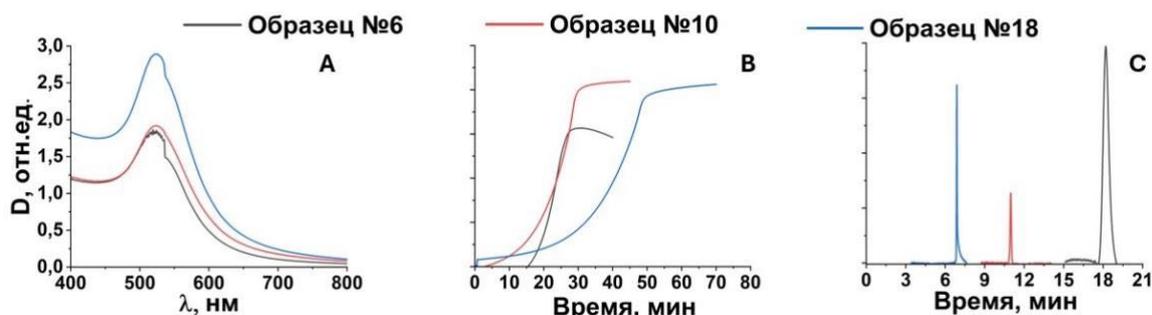


Рис. 1. А Спектры поглощения водных суспензий НЧ золота; В Кривые насыщения поверхности капилляра; С Времена миграции ЭОП в капиллярах, с покрытием из НЧ.

Выявленные закономерности позволили установить критерии, которым должны удовлетворять суспензии цитрат-стабилизированные НЧ золота, используемые для покрытия: интенсивность полосы поглощения не менее 2.5 единиц в пике и абсолютное значение дзета-потенциала поверхности не менее  $-40$  мВ. На основе полученных данных также модифицирована оригинальная методика синтеза НЧ золота, которая позволяет получать более концентрированные суспензии НЧ.

Работа поддержана СПбГУ, проект № 95446085.

### Литература

1. Макеева Д.В., Антипова К.С., Соловьева Е.В., Моргачева В.П., Колобова Е.А., Карцова Л.А. // Журнал Аналитической Химии. 2023. том 78. № 3. С. 241–252.

**Изучение взаимодействий сорбат-сорбент в режиме гидрофильной хроматографии****Максимов Г.С., Шемякина А.О.***Студент, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [grigoriymaksimov576@gmail.com](mailto:grigoriymaksimov576@gmail.com)*

В методе гидрофильной хроматографии существенным фактором влияния на селективность разделения является состав подвижной фазы: доля сильного элюента, концентрация буферного раствора, а также кислотность, что особенно важно, так как анализируемые соединения зачастую проявляют кислотно-основные свойства. Таким образом, чтобы обоснованно планировать условия хроматографического анализа, обеспечивающие полное разрешение пиков, необходимо понимать механизм удерживания, который в значительной степени зависит от заряда как соединения, так и групп на поверхности неподвижной фазы. С этой целью был предложен подход, позволяющий изучить взаимодействия сорбат-сорбент в режиме гидрофильной хроматографии путем независимого варьирования кислотности подвижной фазы и концентрации элюирующего иона.

В качестве буферных растворов в диапазоне рН от 3 до 6 использовали натриевые соли карбоновых кислот: уксусной, монохлоруксусной, муравьиной, пропионовой. На силикагеле, являющемся матрицей для большинства гидрофильных неподвижных фаз, (диаметр частиц 5 мкм, размер пор 100 Å, Kromasil АО «БиоХимМак СТ») получили зависимости факторов удерживания 40 аналитов различных классов от кислотности элюента при постоянной концентрации элюирующего иона, равной 2.5 мМ в подвижной фазе. Дополнительно оценивали вклад электростатических взаимодействий в удерживание веществ путем варьирования концентрации элюирующего иона при постоянной кислотности.

В результате было установлено, что с увеличением рН происходит возрастание факторов удерживания для катионов и кислот с  $pK_a > 4$ ; для оснований с  $pK_a(\text{BH}^+) > 9$  и кислот с  $pK_a < 4$  регистрировали максимум вблизи рН 4. Для ионизируемых соединений в диапазоне рН элюента от 3 до 6 показали и количественно оценили возрастание вклада электростатических взаимодействий, которое для катионов составило от 25 до 100 %. Впервые показано и обосновано возрастание факторов удерживания нейтральных соединений разной гидрофильности с увеличением рН подвижной фазы.

Предложенный подход применили для изучения механизмов удерживания на колонках с различной функциональностью: Диасфер-300-Диол; Диасфер-110-Амин, Диасфер-110-Еге (АО «БиоХимМак СТ»); Polyamine II (УМС); цвиттер-ионной колонке, полученной в НИЛ хроматографии. В качестве модельных аналитов использовали 11 соединений разных классов: урацил, уридин, цитозин, ксантин, бензойную кислоту, п-толуолсульфонат натрия, п-стиролсульфонат натрия, хлорид триметилфениламмония, хлорид (α-винилбензил)триметиламмония, тиамин, бензиламин. Для тестовых аналитов были получены зависимости факторов удерживания от рН, оказавшиеся схожими для разных типов неподвижных фаз. При этом в сравнении с немодифицированным силикагелем величины факторов удерживания отличались в соответствии с природой функциональных групп. Для каждой пары сорбат-сорбент было оценено изменение вклада электростатических взаимодействий при изменении состава подвижной фазы.

Результаты применения предложенного подхода, позволяют проследить эффект от воздействия параметров подвижной фазы на механизм удерживания и, как следствие, дают возможность обоснованно прогнозировать условия селективного разделения соединений с разными кислотно-основными свойствами.

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



**Вольтамперометрическое детектирование специфических ДНК-взаимодействий с помощью биосенсоров на основе новых полиэлектролитных комплексов****Маланина А.Н., Дербишева Р.В., Кузин Ю.И., Евтюгин Г.А.***Ведущий инженер**Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия**E-mail: [malanast@mail.ru](mailto:malanast@mail.ru)*

ДНК-сенсоры активно используются для решения таких задач, как установление первичной последовательности нуклеотидов и повреждения структуры ДНК, а также для определения низкомолекулярных соединений, специфически связывающихся с ДНК (лекарственные препараты, белки и т.д.). Из них наиболее сложной является задача определения низкомолекулярных соединений в силу относительной незначительности изменений структуры биополимера в нековалентном связывании объекта анализа. Такие биосенсоры востребованы, поскольку ДНК является фармакологической мишенью для антибактериальных и противоопухолевых аппаратов, в том числе, для установления их фармакокинетики и поиска новых кандидатов лекарственных средств.

Отсутствие выраженной собственной электрохимической активности делает перспективным применение ДНК в составе полимерных покрытий, формируемых за счет самосборки противоположно заряженных компонентов и/или захвата ДНК в растущую пленку полимера на преобразователе сигнала.

Нами рассмотрено получение многослойных полиэлектролитных комплексов на стеклоуглеродных электродах с помощью послойного осаждения поликатионных (полиэтиленимин, электрополимеризованные аминированные производные фенотиазина) и полианионных (нативная ДНК) компонентов. Также изучен процесс полимеризации карбоксилированных производных фенотиазина с нейтральным зарядом продукта полимеризации. Процесс самосборки контролируется электростатическими взаимодействиями, что позволяет контролировать структуру и физико-химические свойства покрытия путем изменения соотношения реагентов и добиться высокой воспроизводимости электрохимических характеристик покрытия по сравнению с традиционными способами иммобилизации ДНК.

В рамках исследования установлены условия формирования полиэлектролитных комплексов с включением нативной ДНК с включением полиэтиленимина и производных фенотиазина с амино- и карбоксилатными группами, проведен выбор состава покрытия и источника ДНК, исходя из электрохимических характеристик окисления-восстановления фенотиазинового ядра продукта полимеризации. Показано что иммобилизация ДНК поверх полиэлектролитного комплекса путем ее электростатической адсорбции наряду с применением высокомолекулярной ДНК из эритроцитов цыпленка способствовали эффективной дифференциации отклика ДНК-сенсора в случае термического и окислительного повреждения нативной ДНК. Предположительно влияние повреждения ДНК активными формами кислорода и под действием повышенной температуры меняло конформационную гибкость биополимера и доступность фосфатных групп остова ДНК для взаимодействия с окисленной формой фенотиазина. Это приводило к смещению окислительно-восстановительного равновесия полимера и изменению токов пика на вольтамперограммах. Изученные полиэлектролитные комплексы могут найти применение также для скрининга лекарственных препаратов и оценки качества пищевой продукции (присутствия антиоксидантов).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73-10134).*





## Сравнительная оценка различных подходов к электрофоретическому определению восстанавливающих сахаров

Малюшевская А., Карцова Л.А.

Аспирант, 1 год обучения

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

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

Углеводы – один из основных компонентов метаболизма живых существ, поэтому задача их определения в объектах биологического происхождения остается крайне актуальной. Применение капиллярного электрофореза (КЭ) для решения данной задачи целесообразно в силу высокой эффективности электрофоретического метода, легкости варьирования условий за счет изменения состава фонового электролита (ФЭ) и возможности снижения пределов обнаружения с использованием различных приемов внутрикапиллярного концентрирования.

Совместное электрофоретическое определение сахаров, органических кислот и анионов проводили методом косвенного детектирования, реализуемого введением в ФЭ поглощающей добавки. Однако для такого подхода характерны более высокие пределы обнаружения по сравнению с определением сахаров с предварительной их дериватизацией. С этой целью выявлялись возможности восстановительного аминирования с применением этил-*n*-аминобензоата (АВЕЕ) и конденсации с 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном (РМР), обладающих групповой селективностью по отношению к определяемым анализам.

Найдены условия разделения образующихся производных как в зонном (КЗЭ), так и в мицеллярном режимах (МЭКХ). В случае КЗЭ эффективность составила 118 – 194 тыс. т.т., факторы селективности 1.5 – 5.1, пределы обнаружения – 1.26 – 4.71 мкг/мл. Для мицеллярного режима эффективность и селективность разделения анализитов возросли, а пределы обнаружения (ПО) снизились в 2 раза. Применение техники онлайн концентрирования (стэкинга с усилением поля и свипинга) обеспечило дополнительные резервы снижения ПО ~ в 20 раз.

При конденсации сахаров с РМР разделение анализитов осуществляли в зонном режиме КЭ (эффективность 200 – 260 тыс. т.т.; факторы селективности 1.0 – 3.4 и пределы обнаружения – 0.30 – 0.49 мкг/мл), значения ПО были снижены за счет применяемого стэкинга с усилением поля. Анализ сахаров в мицеллярном режиме не показал значительного улучшения параметров разделения по сравнению с зонным вариантом. Проведенное внутрикапиллярное концентрирование в режиме стэкинга обеспечило дополнительное концентрирование анализитов в 3.0 – 6.2 раз. Оба способа дериватизации и режим косвенного детектирования адаптированы к анализу образцов детского питания, сухого молока и безлактозного сухого молока при определении углеводов.

Специальная серия электрофоретических экспериментов посвящена и выявлению возможностей проведения внутрикапиллярной дериватизации сахаров с последовательным вводом в кварцевый капилляр зоны реагента, анализируемой пробы и фонового электролита. В случае конденсации сахаров с РМР электрофоретическая подвижность производных была обусловлена значением pH реакционной среды, тогда как в случае восстановительного аминирования - введением мицелл ПАВ (додецилсульфата натрия) в раствор. В случае восстановительного аминирования (офф- и онлайн дериватизация) отмечена более выраженная групповая селективность по отношению к определяемым анализам по сравнению с режимом косвенного детектирования.

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





## Определение витамина К1 в биологических объектах методом жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией

*Маркелов Д., Фролова А.В., Вокуев М.Ф.*

*Студент, 2 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [Markelov\\_dmitriy@rambler.ru](mailto:Markelov_dmitriy@rambler.ru)*

Нормальное протекание жизненно важных процессов в организме во многом определяется отсутствием дефицита необходимых питательных веществ и витаминов. Для выработки протромбина – белка и фактора свертывания крови необходимо адекватное поступление в организм витамина К, который содержится в митохондриях и регулирует процесс фосфорилирования. Недостаток данного витамина вызывает непровольные кровотечения, а также лежит в основе геморрагической болезни новорожденных. Витамин К представлен двумя основными группами жирорастворимых витаминов, отличающимися структурой боковой цепи: филлохинон (витамин К1) и серия менахинонов (витамин К2), которые достаточно быстро метаболизируются и выводятся из организма, в связи с чем в крови содержатся небольшие их концентрации.

Так называемый цикл витамина К происходит в клетках печени в результате реакции карбоксилирования с участием 2,3-эпоксид-редуктазы. Филлохинон является основной формой витамина К и наиболее активно расходуется в ходе процессов метаболизма, а менахиноны, в частности менахинон МК-4, являются его метаболитами и накапливаются во внепеченочных тканях. Представляло интерес определение витамина К1 в образцах биологического происхождения (плазме, сыворотке, экстракте мух-дрозофилов) при совместном присутствии с витамином К2, который имеет преимущественно бактериальное происхождение.

Несмотря на последние достижения в отношении определения витамина К в биологических жидкостях и иных объектах биологического происхождения, многие аспекты влияния витамина К на физиологические процессы всё ещё остаются не до конца изученными. В связи с чем актуальным является разработка более надежных и достоверных методик определения данного витамина в различных биологических образцах.

Целью работы является разработка ВЭЖХ-МС/МС способа определения витамина К1 в сложных биологических матрицах (плазма и сыворотка крови человека, мухи-дрозофилы), включающего стадию извлечения филлохинона из биопроб при использовании твердофазной экстракции, .

Были подобраны оптимальные условия масс-спектрометрического детектирования филлохинона в условиях химической ионизации при атмосферном давлении, выбраны условия хроматографического разделения в режиме градиентного элюирования. В качестве элюентов использовали деионизированную воду и метанол.

Для извлечения аналита из имеющихся объектов (плазма и сыворотка крови человека, мухи-дрозофилы) был выбран метод твердофазной экстракции. В результате подбора картриджей для ТФЭ с неполярными сорбентами разных производителей предпочтение было отдано картриджу CHROMABOND HR-P с обращенно-фазовым сорбентом на основе высокопористого сополимера полистирола и дивинилбензола.





## Индикаторные системы для определения растительных пигментов методами флуоресценции и комбинационного рассеяния

*Маршавин А.С., Яренков Н.Р., Капитанова О.О.*

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*E-mail: [marshavin.2000@mail.ru](mailto:marshavin.2000@mail.ru)*

Флавоноиды – это широкий класс полифенольных соединений, которые благодаря их способности ингибировать процессы свободно-радикального окисления, вызывают всё больший интерес у исследователей. На сегодняшний день существуют различные методы определения флавоноидов на уровне их мкМ содержаний в растительном сырье и биологических жидкостях, такие как спектрофотометрия, капиллярный электрофорез, ВЭЖХ и газовая хроматография. В связи с этим актуальным является разработка универсальной индикаторной системы для определения как общего, так и индивидуального содержания флавоноидов методами флуоресценции и комбинационного рассеяния. Определение общего содержания флавоноидов на уровне мкМ возможно методом флуоресцентной спектроскопии ввиду схожести их строения. При переходе к индивидуальному определению флавоноидов на уровне наномолярных концентраций одним из перспективных методов является спектроскопия резонансного гигантского комбинационного рассеяния (РГКР).

До сих пор применение РГКР для определения флавоноидов весьма ограничено из-за несовпадения максимумов их поглощения (250–350 нм) с монохроматическим лазерным излучением (514, 532, 633 и 785 нм). С целью достижения батохромного сдвига нами было предложено связывание указанных соединений в комплексы с ионами d- и f-металлов. Кроме того, комплексы с лантаноидами дополнительно позволяют усилить интенсивность флуоресцентного сигнала флавоноидов, способствуя повышению чувствительности их определения флуоресцентной спектроскопией.

В настоящей работе в качестве индикаторной системы для определения флавоноидов (рутина, кверцетин, дигидрокверцетин) были предложены комплексы с ионами Fe(II) и Tb(III).

Связывание флавоноидов в комплекс с ионами Fe (II) и Tb (III) позволяет снизить предел их обнаружения методом спектроскопии РГКР на 1 и 2 порядка соответственно. При определении аналитов методом флуоресцентной спектроскопии связывание в комплекс с Tb (III) на 1 порядок.

Таким образом, изученные системы позволяют смещать полосы поглощения аналитов к длине волны монохроматического лазерного излучения (514, 532, 633 и 785 нм), что, с одной стороны, позволяет регистрировать резонансный сигнал гигантского комбинационного рассеяния. А с другой стороны, позволяет усилить интенсивность флуоресцентного сигнала. Спектральные характеристики комплексов флавоноидов с ионами металлов позволяют проводить их определение в различных средах (растительное сырье и биологические жидкости) в широком диапазоне концентраций.





## Определение доксорубина в плазме крови с использованием люминесцентных наносенсоров на основе квантовых точек

*Мещерякова С.А., Матлахов И.С., Дрозд Д.Д., Горячева О.А.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

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

*E-mail: [meshcheryakova.s.a@gmail.com](mailto:meshcheryakova.s.a@gmail.com)*

Доксорубин (Докс) – наиболее широко применяемый препарат в химиотерапии, обладающий высокой активностью против многих видов раковых опухолей. Вследствие высокой кардио-, цито- и нейротоксичности препарата и того, что расчет его дозировки проводится по площади поверхности тела без учета метаболизма опухоли, необходимо постоянно отслеживать концентрацию Докс в организме пациентов.

Известные методы определения Докс в биологических жидкостях и тканях организма, такие как спектрофотометрические методы [1], вольтамперометрия [2], высокоэффективная жидкостная хроматография [3], имеют ряд недостатков, заключающихся в сложной пробоподготовке образцов биологических жидкостей или тканей, содержащих Докс, из-за чего повышается стоимость и время анализа, а также снижается эффективность мониторинга. По этой причине необходима разработка альтернативного метода, повышающего эффективность анализа, для последующей корректировки концентраций Докс во время курсов химиотерапии.

Для мониторинга Докс применяли метод люминесцентного анализа с использованием наносенсоров на основе квантовых точек (КТ), поскольку Докс обладает собственной люминесценцией в диапазоне 540-660 нм. Анализ основан на уменьшении интенсивности люминесценции КТ в ходе взаимодействия наночастиц с молекулами Докс. В работе использовали легированные КТ состава CdZnSeS, модифицированные тиогликолевой и 3-меркаптопропионовой кислотами, с квантовым выходом 68% и 65% соответственно. КТ были сравнены по чувствительности интенсивности люминесценции к наличию Докс в образце. Таким образом, создана система, протестированная на водных растворах Докс и плазме крови с добавлением препарата. Оптимальным диапазоном концентраций Докс для тушения люминесценции КТ является 0,5-50 мкг/мл. Предел обнаружения метода равен 0,08 мкг/мл [4].

Использование наносенсоров на основе КТ позволит упростить и ускорить количественное определение Докс в плазме крови и скорректировать дозировку препарата после первого курса химиотерапии.

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 21-73-10046.*

### Литература

1. Sikora T. et al. Application of optical methods for determination of concentration of doxorubicin in blood and plasma // *Pharmaceuticals*. – 2022. – Т. 15. – №. 2. – С. 112.
2. Skalová Š. et al. Doxorubicin determination using two novel voltammetric approaches: A comparative study // *Electrochim. Acta*. – 2020. – Т. 330. – С. 135180.
3. Shinozawa S., Oda T. Determination of adriamycin (doxorubicin) and related fluorescent compounds in rat lymph and gall by high-performance liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. – 1981. – Т. 212. – №. 3. – С. 323-330.
4. Mescheryakova S. A. et al. Fluorescent Alloyed CdZnSeS/ZnS Nanosensor for Doxorubicin Detection // *Biosensors*. – 2023. – Т. 13. – №. 6. – С. 596.



**Разработка и изучение первапорационных мембран из полиэлектролитного комплекса, модифицированного оксидом графена**

**Михайловская О.А., Сушкова К.Д., Кузьминова А.И., Дубовенко Р.Р.,  
Пенькова А.В., Дмитренко М.Е.**

*Студент, 3 курс бакалавриата*

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

*E-mail: [mihajlovskaya.olga.1@yandex.ru](mailto:mihajlovskaya.olga.1@yandex.ru)*

Мембранные процессы находят все более широкое применение в современной промышленности за счет их преимуществ (экологичность, низкое энергопотребление, простота автоматизации и компактность оборудования). Одним из перспективных мембранных методов разделения жидких смесей низкомолекулярных веществ является первапорация. Данный метод позволяет разделить азеотропные и изомерные смеси, смеси близкокипящих и термически неустойчивых веществ, а также активно применяется для обезвоживания (дегидратации) различных органических веществ. Быстрое развитие первапорации требует разработки новых полимерных материалов и высокоэффективных мембран на основе их.

Одними из наиболее многообещающих мембранных материалов являются полиэлектролитные комплексы (ПЭК), где возможно объединение свойств различных полимеров. Также, мембраны на основе ПЭК с целью улучшения их характеристик активно модифицируются для создания мембран со смешанной матрицей (МСМ), а именно, путем ведения различных наночастиц в мембранную матрицу. Углеродные наночастицы, в частности оксид графена (ОГ), являются наиболее перспективными модификаторами за счет их уникальной структуры и свойств.

Цель данной работы заключалась в разработке и изучении первапорационных МСМ на основе ПЭК из альгината натрия и полиэтиленimina, модифицированного ОГ, для улучшенной дегидратации биоспиртов (этанол, бутанола). Структура и физико-химические свойства композитов и разработанных мембран на основе их были изучены методами ядерного магнитного резонанса и ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, термогравиметрического анализа, измерением углов смачивания водой, др. Транспортные характеристики мембран были оценены в первапорации при дегидратации этанола в широком концентрационном диапазоне (4-90 масс.% воды). Было показано, что создание мембран из ПЭК и введение в них ОГ приводит к значительному увеличению удельной производительности модифицированных мембран при высоком уровне селективности по сравнению с мембраной из альгината натрия.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01070, <https://rscf.ru/project/23-73-01070/>. Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров: Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Криогенный отдел, Магнитно-резонансные методы исследования, Инновационные технологии композитных наноматериалов, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов (Нанопотоника), Центра диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники Санкт-Петербургского Государственного Университета.*





## Импедиметрический анализ образцов конденсата выдыхаемого воздуха

*Мукминова Э.Р., Андреев Е.А.*

*Студент, 2 курс специалитета*

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

*E-mail: [e.mukminova03@mail.ru](mailto:e.mukminova03@mail.ru)*

Выдыхаемый воздух является перспективным объектом для неинвазивной медицинской диагностики [1, 2]. Сертифицированные установки для сбора образцов конденсата выдыхаемого воздуха (КВВ) используют принудительное охлаждение, вследствие чего конденсируется большое количество водяного пара, неизбежно приводящее к разбавлению образца. Во избежание дополнительной конденсации и разбавления в настоящей работе была использована ячейка без охлаждения, изготовленная методом 3D-печати.

Анализ конденсата проводили на основании данных спектроскопии электрохимического импеданса. С помощью аппроксимации спектров эквивалентной схемой находили проводимость раствора, далее по значению проводимости находили эквивалентную ионную силу, соответствующую разбавленному в известное число раз 0.9 % раствору NaCl (модельный раствор как аналог плазмы крови).

Продемонстрировано, что для разработанной системы электродов проводимость модельных растворов линейно зависит от их концентрации в диапазоне от 1 до 15.4 мМ, перекрывая значения, полученные для образцов КВВ (1.85 – 4.4 мМ).

Дополнительно была рассчитана удельная проводимость модельных растворов. Отношение практического и теоретического значений проводимости для различных концентраций растворов примерно равно 1.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-13-00049).*

### Литература

1. Szunerits, S., Dörfler, H., Pagneux, Q., Daniel J., Wadekar S., Woitrain E., Ladage D., Montaigne D., Boukherroub R. Exhaled breath condensate as bioanalyte: from collection considerations to biomarker sensing. // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2023. Vol. 415. P. 27–34
2. Li Y., Wei X., Zhou Y., Wang J., You R. Research progress of electronic nose technology in exhaled breath disease analysis // *Microsystems & Nanoengineering*. 2023. Vol. 9. №. 1. P. 129.





## Разработка и валидация методики определения мигаластата в плазме крови человека с применением метода ВЭЖХ-МС/МС

Нигруца К.А.,<sup>1</sup> Родин И.А.<sup>1</sup>, Долов М.С.<sup>1,2</sup>, Соболев П.Д.<sup>2</sup>, Никифорова А.Г.<sup>2</sup>, Балабаньян В.Ю.<sup>3</sup>, Фазылов М.Ф.<sup>3</sup>

Студент, 6 курс специалитета

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

<sup>2</sup>ООО «Экзактэ Лабс», Москва, Россия

<sup>3</sup>ООО «Гелеспон», Москва, Россия

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

Болезнь Фабри – это редкое генетическое заболевание, передающееся с X хромосомой. Болезнь Фабри вызывает нарушение метаболизма, в результате чего поражению подвергаются почки, кожа, нервная система, органы зрения, ЖКТ и сердечно-сосудистая система. В среднем, без должного лечения человек проживает 40–50 лет, после чего наступает смертельный исход от почечной недостаточности или сердечно-сосудистых осложнений. Причина болезни заключается в мутации гена GLA, который кодирует  $\alpha$ -галактозидазу – фермент в лизосомах, участвующий во внутриклеточном пищеварении и обмене веществ. Из-за мутации он синтезируется с дефектами, из-за которых его реакционные центры становятся стерически недоступными. Для лечения болезни Фабри применяют препараты, действующим веществом в котором является мигаластат. Он связывается с  $\alpha$ -галактозидазой, не позволяя ей преобразоваться в нерабочую четвертичную структуру. Для проведения клинических исследований препаратов, содержащих мигаластат, необходимо разработать и валидировать методику его определения в биологических жидкостях.

Целью работы является разработка и валидация методики определения мигаластата в плазме крови человека с применением метода ВЭЖХ-МС/МС.

Провели разработку методики определения мигаластата в плазме крови человека: выбрали внутренний стандарт (миглулат), MRM-переходы для количественного определения ( $164.2 > 80.0$  для мигаластата;  $220.4 > 86.3$  для внутреннего стандарта), подобрали оптимальные параметры ионизации, хроматографического разделения и пробоподготовки.

Для подтверждения пригодности методики количественного определения мигаластата в плазме крови человека была проведена валидация, которая включала в себя следующие параметры:

- степень извлечения соединений из плазмы и матричный эффект;
- нижний предел количественного определения (НПКО);
- калибровочный диапазон;
- точность и прецизионность метода (в том числе при разведении);
- селективность (специфичность) метода;
- перенос пробы;
- стабильность соединений.

Результаты валидации удовлетворяют требованиям, предъявляемым к аналитическим методикам, описанным в российских и международных регуляторных документах. Таким образом методика пригодна для количественного определения мигаластата в плазме крови человека при исследованиях фармакокинетики и биоэквивалентности.



## Определение ионов $\text{Hg}^{2+}$ с помощью гидразона на основе флуоресцеина в растворе

*Никитин Г.А.*

*Студент, 3 курс бакалавриата*

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

*E-mail: [glebalekseev@hotmail.com](mailto:glebalekseev@hotmail.com)*

Ртуть занимает уникальное положение среди тяжелых металлов, так как ее соединения являются одними из наиболее токсичных и опасных для биосферы [1]. При попадании в организм, ионы ртути легко переносятся кровотоком, что приводит к серьезным повреждениям печени, почек и головного мозга [2]. Районы с наибольшим уровнем загрязнения ртутью в России находятся вблизи металлургических предприятий, расположенных на Кольском полуострове, Урале и в Норильске, где концентрации в несколько раз превышают фоновые уровни [3, 4]. Соли ртути обычно присутствуют в виде двухвалентных катионов в водных растворах. Поэтому контроль содержания ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в поверхностных водах является важной задачей для обеспечения экологической безопасности в странах с развитой экономикой. Целью настоящей работы является синтез, определение структуры и сенсорных свойств на ионы  $\text{Hg}^{2+}$  гидразона флуоресцеина и 4-метилтиазол-5-карбальдегида (хемосенсор **1**).

Синтез гидразона был проведен из альдегида и гидразида в этаноле путем кипячения в течение 5 часов. Идентификация полученного соединения была проведена методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ИК-спектроскопии и MALDI TOF масс-спектрометрии. Хемосенсор **1** избирательно усиливает флуоресценцию в присутствии ионов  $\text{Hg}^{2+}$  (рис. 1) в растворе  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMCO}$  (80:20 об. %).

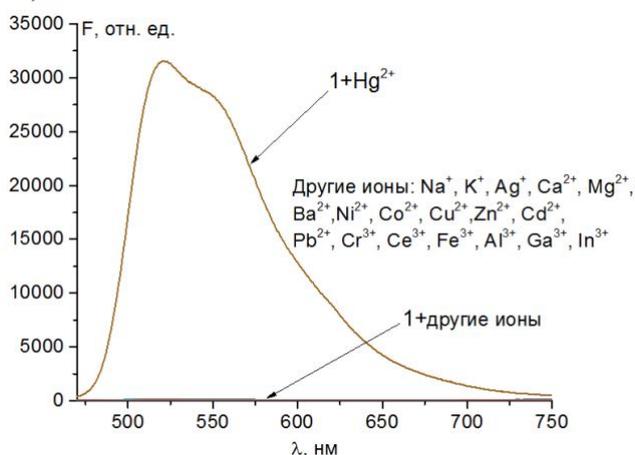


Рис. 1. Флуоресцентные спектры хемосенсора **1** ( $50 \mu\text{M}$ ) с различными катионами металлов ( $250 \mu\text{M}$ ) в растворе  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMCO}$  (80:20 об. %)

Предел обнаружения ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в растворе составляет  $0.23 \mu\text{M}$ . Установлено, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  являются интерферирующими катионами для количественного определения  $\text{Hg}^{2+}$  при эквимолярном содержании их в растворе. Хемосенсор **1** был успешно протестирован на определение ионов ртути(II) в речных водах.

### Литература

- Zahir, F., Rizwi, S.J., Haq, S.K., Khan, R.H. Low Dose Mercury Toxicity and Human Health // Environ. Toxicol. Pharmacol. 2005. Vol. 20. P. 351–360.
- Clarkson, T.W., Magos, L. The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds // Crit. Rev. Toxicol. 2006. Vol. 36. P. 609–662.
- Makarov, D.A., Ovcharenko, V.V., Nebera, E.A., Kozhushkevich, A.I., Shelepchikov, A.A., Turbabina, K.A., Kalantaenko, A.M., Bardyugov, N.S. Gergel, M.A. Geographical Distribution of Dioxins, Cadmium, and Mercury Concentrations in Reindeer Liver, Kidneys, and Muscle in the Russian Far North // Environ. Sci. Pollut. Res. 2022. Vol. 29, P. 12176–12187.
- Barsova, N., Yakimenko, O., Tolpeshta, I., Motuzova, G. Current State and Dynamics of Heavy Metal Soil Pollution in Russian Federation—A Review // Environ. Pollut. 2019. Vol. 249, P. 200–207.



## Одновременное определение биологически активных компонентов *Rhodiola rosea* в экстрактах растительного сырья методом ВЭЖХ-МС/МС

*Нуйкин С.А., Тимченко Ю.В.*

*Студент, 2 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [nuikin.semyon.88@gmail.com](mailto:nuikin.semyon.88@gmail.com)*

В последнее время возрастает интерес к лекарственным растениям и контролю качества фармпрепаратов на их основе. Основные биологически активные компоненты родиолы розовой (*Rhodiola rosea*), такие как салидрозид, розарин, розавин и розин являются природными адаптогенами, не только повышающими неспецифическую сопротивляемость организма к различным вредным факторам, но и обладающими антиоксидантными, ноотропными, антидепрессантными и другими свойствами.

С целью их определения в экстрактах растительного сырья, как правило, используют селективные хроматографические методы, такие как ВЭЖХ. Для этого обычно используют вариант обращенно-фазовой (ОФ) ВЭЖХ, который ввиду особенностей и схожести химических структур, а также относительно высокой полярности активных компонентов *Rhodiola rosea* не обеспечивает их приемлемого хроматографического разделения, особенно при анализе реальных образцов. В качестве альтернативы могут выступить другие варианты данного метода, например, гидрофильная хроматография (HILIC), которая хорошо себя зарекомендовала в разделении полярных соединений большого круга природных объектов. Также перспективным выглядит использование тандемной масс-спектрометрии (МС/МС), которая нашла широкое применение в высокочувствительном определении биологически активных компонентов различной природы.

В работе проведено сравнение эффективности применения некоторых ОФ и HILIC неподвижных фаз для разделения 4 основных биологически активных соединений *Rhodiola rosea* (салидрозид, розарин, розавин и розин), а также выбраны условия их хроматографического разделения и параметры масс-спектрометрического детектирования (значения  $m/z$  характеристических MRM-переходов, энергий соударения и др.). Также проведены оценка метрологических характеристик и апробация разработанного подхода к одновременному определению исследованных аналитов в экстрактах коммерчески доступных образцов растительного сырья.





**Пьезоэлектрический иммуносенсор на основе полимеров с молекулярными отпечатками салбутамола в эмульсиях Пикеринга**

**Орлова С.В., Фарафонова О.В., Ермолаева Т.Н.**

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Липецкий государственный технический университет,*

*металлургический институт, Липецк, Россия*

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

Полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) положительно зарекомендовали себя как высокоселективные сорбенты, способные заменить природные антитела в иммунохимических реакциях. Перспективным методом получения ПМО является полимеризация эмульсий Пикеринга, в котором система стабилизируется различными твердыми наночастицами на границе раздела жидких фаз. Такие эмульсии обладают большей биологической разлагаемостью по сравнению с классическими, а также они дольше сохраняют свою устойчивость.

В качестве стабилизирующих частиц при синтезе эмульсии Пикеринга использовали частицы диоксида кремния, синтезированные методом Штобера из тетраэтоксисилана, и частицы магнетита. Исследовано влияние температуры и времени синтеза на размер частиц диоксида кремния, а также влияние модификатора (поверхностно-активные вещества) на поверхность  $\text{SiO}_2$ . Установлено, что оптимальным временем для получения частиц диоксида кремния методом Штобера, является температура  $45^\circ\text{C}$  и время синтеза 50 мин. Для увеличения гидрофобности, частицы кремнезема подвергали модифицировали поверхностно-активными веществами различной природы: Tween 20, додецилсульфат натрия, тетраэтиламмония бромид. Размеры частиц, установленные турбидиметрическим методом, составили от 52 до 61 нм. Синтезированы частицы магнетита и частицы типа ядро-оболочка на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , изучены зависимости размеров и магнитных свойств полученных частиц от условий синтеза. Установлено, что размеры покрытой частицы возрастают от 20 до 71 нм соответственно.

В качестве масляных фаз исследовали подсолнечное масло, углеводородное масло и метакриловая кислота, которая также играла роль функционального мономера при синтезе полимера. Установлены рабочие диапазоны pH, показатели растекаемости (по методу Зейделя) и температуру плавления.

Для формирования ПМО салбутамола применяли этиленгликольдиметакрилат, служивший кросс-мономером; азобисизобутиронитрил и персульфат аммония, выступавшие в качестве инициатора свободных радикалов; декан, использовавшийся в качестве гидрофобного агента.

Создание распознающего слоя на поверхности пьезоэлектрического сенсора проводили методом spin coating, в котором распределение материала покрытия происходит под действием центробежной силы, для более прочного закрепления применяли полиакриловый эфир. Выбрано оптимальное мольное соотношение шаблон:функциональный мономер:кросс-мономер – 1:4:30. Данный полимер обладает наивысшей концентрацией молекулярных отпечатков на матрице –  $0,0325 \text{ мкмоль/см}^2$ .

В качестве регенерирующего раствора изучены - уксусная кислота, этанол, ацетон, ацетонитрил. Установлено, что наилучшим раствором для удаления шаблона из полимерной матрицы является смесь уксусной кислоты и этанола в воде (1:6:100 об.).

Установлены аналитические характеристики пьезоэлектрического сенсора на основе полимера с молекулярными отпечатками, с применением частиц диоксида кремния. Диапазон определяемых содержаний составил 20-500 мкг/мл, предел обнаружения 9,4 мкг/мл. Сенсор применен для определения салбутамола в водных растворах.





## Упорядоченные пленки наночастиц золота для применения в усиленной рамановской спектроскопии.

Павлова А.А.<sup>1</sup>, Малеева К.А.<sup>2</sup>, Смирнов Е.А.<sup>1</sup>

Студент, 3 курс бакалавриата

<sup>1</sup> Университет ИТМО, факультет НОЦ Инфохимии, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Университет ИТМО, центр "Информационные оптические технологии", Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [arinapavlova29@mail.ru](mailto:arinapavlova29@mail.ru)

В современном мире рамановская спектроскопия является незаменимым методом идентификации молекул. С момента открытия поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии в 1974 году [1] было проведено множество исследований, связанных с усилением рамановского сигнала с помощью наночастиц (НЧ) золота и серебра благодаря их способности к локализованному поверхностному плазмонному резонансу.

В данной работе задача усиления интенсивности сигнала рамановской спектроскопии решается простым подходом к самосборке наночастиц золота без функционализации НЧ или использования ковалентных линкернов по ранее описанной методике [2]. При этом синтез золей НЧ был осуществлён классическим методом Френса [3], который заключается в восстановлении тетрахлоаурата (III) водорода с помощью одного из восстановителей: цитрата натрия, аскорбата калия или аскорбиновой кислоты, а также методом Парка [4], который заключается в наращивании затравочных частиц, синтезированных по методу Френса. Чтобы инициировать их рост, использовали мягкое восстановление  $\text{HAuCl}_4$  аскорбиновой кислотой в присутствии  $\text{AgNO}_3$ .

Коллоидные растворы наночастиц были охарактеризованы с помощью спектроскопии в УФ-видимой области и динамического светорассеяния. Оба метода показали, что НЧ имеют средний диаметр от 14 до 99 нм, при этом стабильны, так как дзета-потенциал находился в диапазоне -25-30 мВ.

Самосборка НЧ золота происходит благодаря молекулам тетрагидрофульвалена (ТТФ), который выступает в роли серосодержащего донора  $\pi$ -электронов. Затем такие пленки упорядоченных НЧ переносили на твердые подложки (кремний, пластик, ИТО и т.д.), которые в дальнейшем использовали в рамановской спектроскопии для усиления слабого сигнала рассеяния. Перенос плотноупакованных пленок на подложки осуществляли методом «аквапринт». Морфология полученных подложек исследовалась методом атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Усиливающие свойства подложек исследовали с помощью стандартной молекулы красителя родамин 6Ж, добавление которого вызывает появление характерных пиков усиленного рамановского рассеяния. Расчёт коэффициентов усиления (КУ) по линиям  $1508\text{ см}^{-1}$  и  $1360\text{ см}^{-1}$  даёт  $\sim 10^3$  для наночастиц диаметром 17 нм и  $\sim 10^4$  для больших наночастиц (44 нм). Дальнейшая работа будет направлена на усовершенствование методики, увеличение коэффициента усиления и тестирование подложек с природными фенольными соединениями.

*Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (№22-73-00206).*

### Литература

1. M. FLEISCHMANN P.J.H. and A.J.M. RAMAN SPECTRA OF PYRIDINE ADSORBED AT A SILVER ELECTRODE // Chem. Phys. Lett. 1974. Vol. 26, № 2. P. 163–166.
2. Smirnov E. et al. Gold metal liquid-like droplets // ACS Nano. 2014. Vol. 8, № 9. P. 9471–9481.
3. Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions // Nat. Phys. Sci. 1973. Vol. 241, № 105. P. 20–22.
4. Park Y.K., Park S. Directing close-packing of midnanosized gold nanoparticles at a water/hexane interface // Chem. Mater. 2008. Vol. 20, № 6. P. 2388–2393.



## Микроэкстракционно-хроматографическое определение глифосата, аминотетилфосфоновой кислоты и глюфосината аммония в пищевых продуктах растительного происхождения

Павлова К.В., Почивалов А.С., Булатов А.В.

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [kseniyap3101@gmail.com](mailto:kseniyap3101@gmail.com)

В настоящее время в сельском хозяйстве при выращивании зерновых, бобовых продуктов, фруктов, овощей и ягод активно применяются неселективные гербициды: глифосат и глюфосинат аммония. Действие данных веществ нацелено на уничтожение сорных трав на огородных участках и полях, что позволяет повысить урожайность. В результате такой обработки токсичные вещества способны накапливаться в выращиваемой культуре, и далее попадать в организм человека. Являясь канцерогенами, эти агрохимикаты могут вызывать изменения в живых клетках, провоцировать опухоли и отравления. Кроме того, возможны и более серьезные реакции организма в случае ненормированного использования глифосата и глюфосината аммония агрономами. Аминотетилфосфоновая кислота является продуктом распада глифосата, также обладает гербицидным и сильным токсичным действием. В связи с этим, в настоящее время существуют документы, регламентирующие предельно допустимые концентрации этих веществ в продуктах растительного происхождения. Таким образом, определение следовых количеств гербицидов в пищевых продуктах в рамках контроля качества является очень важным и актуальным.

В данной работе был предложен способ микроэкстракционного извлечения и концентрирования глифосата, глюфосината аммония и аминотетилфосфоновой кислоты из продуктов растительного происхождения. Такой подход способен обеспечить меньший расход реагентов, повысить экспрессность анализа и снизить трудоемкость пробоподготовки по сравнению с уже существующими методиками. Схема пробоподготовки включает предварительное экстрагирование аналитов из твердофазной пробы в раствор алкилполиглюкозида с дальнейшим введением реагента 9-флуорениометилхлорформиата для дериватизации аналитов в щелочной среде. Добавление муравьиной кислоты до полной нейтрализации основания останавливает протекающую химическую реакцию. Последующее введение высшей карбоновой кислоты инициирует разделение фаз и мицеллярную микроэкстракцию аналитов. После отбора фаза супрамолекулярного растворителя анализируется методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием (рис. 1).

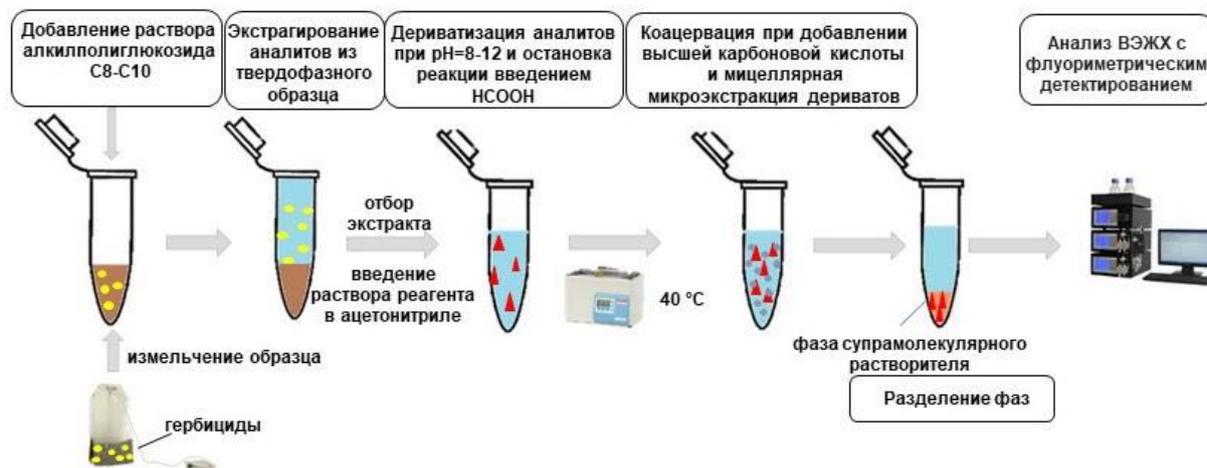


Рис. 1. Схематическое изображение этапов пробоподготовки



## Особенности гидролитического экстрагирования сквалена из масла амаранта

*Павловская А.Е., Павлова О.В.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Российский химико-технологический университет, Москва, Россия*

*E-mail: [ms.a.pavlovskaya@gmail.com](mailto:ms.a.pavlovskaya@gmail.com)*

Сквален – непредельный углеводород тритерпенового ряда, обладающий широким спектром полезных для человека свойств. Он применяется в косметической и фармацевтической промышленности в составе адъювантов вакцин, как компонент противоопухолевых средств и в составе препаратов для лечения кожных заболеваний.

Традиционным сырьем для получения сквалена является масло печени акул, активно исследуется вопрос возможности получения сквалена из растительного сырья. Одним из вариантов является масло амаранта, содержащее до 8 % сквалена, что является самым высоким показателем среди растительных масел.

Сквален можно выделять из амарантового масла путем гидролиза, приводящего к концентрированию целевого продукта в неомыляемой фракции до 50 % с выходом 60 % [1]. Для интенсификации этого процесса и оптимизации выхода сквалена и его концентрации нами были опробованы методы воздействия на смесь соно-гидродинамического резонанса с использованием роторно-пульсационного аппарата. Показано, что данный метод ускоряет прохождение реакции с 3 ч до 15-30 минут. При этом состав целевой неомыляемой фракции определяется типом масла (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты гидролиза масел с различным составом

Масло	Теоретический выход неомыляемой фракции, %	Практический выход неомыляемой фракции, %
Кокосовое	~ 0,7 %	0,3 %
Амарантовое	~ 11 %	20 %
Подсолнечное	~ 1,9 %	1,0 %

В неомыляемой фракции из амарантового масла, насыщенного скваленом, фосфолипидами, фитостеролами, токоферолами и полифенолами, остаются жирные кислоты и их соли, что существенным образом снижает концентрацию сквалена и затрудняет его дальнейшую очистку. Кроме того, интенсивная гомогенизация приводит к частичному переходу сквалена в водную фракцию в составе образующихся с участием мыла мицелл, что снижает его общий выход до 65 %. В более бедных по составу неомыляемой фракции маслах, таких как подсолнечное или кокосовое масло, все жирные кислоты в виде мыла переходят в водную фракцию.

### Литература

1. Офицеров Е. Н. и др. Синтез, строение и свойства новых потенциально биологически активных производных. Часть VI. Особенности гидролитического экстрагирования сквалена из масла амаранта //Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 65. – №. 1. – С. 120-128.





## Повышение стабильности электрохимических ферментных биосенсоров первого поколения на основе хитозана для определения лактата

**Плешаков В.М., Никитина В.Н.**

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*E-mail: [vladislav.pleshakov@chemistry.msu.ru](mailto:vladislav.pleshakov@chemistry.msu.ru)*

Электрохимическое определение лактата – важная аналитическая задача в областях биохимии и медицинской диагностики, поскольку это вещество, образующееся в процессе анаэробного окисления глюкозы, является маркером различных заболеваний, включая онкологические. Принцип работы биосенсоров, способ изготовления которых предлагается в данном исследовании, заключается в ферментативном окислении лактата, приводящем к образованию пероксида водорода, который далее восстанавливается на электроде [1]. Для высокоселективной детекции пероксида водорода применяются электрокатализаторы его восстановления, одним из которых является берлинская лазурь. Модификация планарных электродов берлинской лазурью проводилась с помощью межфазного или электрохимического синтеза.

Для иммобилизации фермента используют различные материалы, среди которых перспективны такие полимеры, как, например, хитозан, нафион и силоксан. Иммобилизация лактатоксидазы проводилась с помощью нанесения раствора фермента в водном растворе хитозана на рабочую поверхность модифицированного берлинской лазурью электрода. В режиме проточно-инжекционной амперометрии максимум чувствительности биосенсора лежит в диапазоне от 0.005 до 0.1 % хитозана в смеси, чувствительность равна  $346 \pm 71 \text{ mA} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Однако, несмотря на высокую чувствительность, стабильность биосенсоров недостаточна для длительного мониторинга: 90 % начального отклика на 1 мМ раствор лактата сохраняется 30 минут. Исходя из этого, требуется разработать способы повышения стабильности таких биосенсоров.

Один из предложенных способов основан на покрытии хитозановой мембраны дополнительной полимерной плёнкой. Так, использование 0.2 % раствора перфторсульфонируемого полимера приводит к уменьшению чувствительности до  $97 \pm 22 \text{ mA} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , но стабильность увеличивается в 3 раза: 90 % отклика сохраняется 90 минут. При этом аналитические характеристики биосенсора зависят от природы и концентрации раствора полимера, используемого для стабилизации биосенсора, что позволяет управлять диапазоном линейности отклика биосенсора и его стабильностью.

Второй способ предполагает стабилизацию трансдьюсера: слой берлинской лазури покрывают слоем гексацианоферрата никеля [2], что приводит к значительному увеличению стабильности: 90 % отклика сохраняется 160 минут. Однако чувствительность при этом также уменьшается, составляя  $85 \pm 7 \text{ mA} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Это указывает на то, что больший вклад в низкую стабильность биосенсора вносит слой электрокатализатора.

Таким образом, при изготовлении лактатных биосенсоров хитозан может быть успешно использован в качестве иммобилизирующего полимера для лактатоксидазы, причём основной недостаток таких биосенсоров – низкая стабильность – нивелируется дополнительными модификациями биосенсора.

*Авторы выражают благодарность гранту РФФ № 24-13-00049*

### Литература

1. Karyakin A. A. Glucose biosensors for clinical and personal use // *Electrochemistry Communications*. – 2021. – Т. 125. – С. 106973.
2. Karpova E. V., Karyakina E. E., Karyakin A. A. Iron–nickel hexacyanoferrate bilayer as an advanced electrocatalyst for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction // *RSC advances*. – 2016. – Т. 6. – №. 105. – С. 103328-103331.





**Вольтамперометрическое определение и амперометрическое детектирование тетрациклина на композитных электродах на основе восстановленного оксида графена и биметаллических систем**

*Поздняк А.А., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.*

*Аспирант, 4 год обучения*

*Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова*

*E-mail: [anya\\_pozdnyak@mail.ru](mailto:anya_pozdnyak@mail.ru)*

Антибиотики тетрациклинового ряда, в том числе тетрациклин (ТЦ) относятся к антибиотикам широкого спектра действия и используются в лечении и профилактики различных инфекционных заболеваний животных. Повышение остаточной концентрации тетрациклина (ТЦ) в продуктах питания может привести к серьёзным побочным эффектам в организме человека и как следствие повлиять на продолжительность жизни. Поэтому контроль качества пищевой продукции является актуальной задачей аналитической химии.

Работа посвящена разработке электродов из стеклоуглерода (СУ) с иммобилизованным композитом на основе восстановленного оксида графена ( $\text{GO}_{\text{вос}}$ ) и биметаллической системы Pd-Au для вольтамперометрического определения в стационарных и амперометрического детектирования в проточных условиях тетрациклина в модельном растворе, а также в образцах цветочного мёда (сбора районов нижнего и среднего Поволжья).

Модифицирование СУ электрода оксидом графена проводили методом капельного испарения суспензии оксида графена с хитозаном с помощью ИК-лампы с последующим электрохимическим восстановлением оксида графена до  $\text{GO}_{\text{вос}}$ .

Получены и сопоставлены АСМ-изображения, а также гистограммы распределения частиц по диаметрам на поверхности ВОПГ с композитом Au-Pd- $\text{GO}_{\text{вос}}$  и ВОПГ с бинарной системой Au-Pd. На поверхности ВОПГ с композитом Au-Pd- $\text{GO}_{\text{вос}}$  присутствует сетчатая структура оксида графена, на которой осажены частицы бинарной системы. На поверхности ВОПГ с бинарной системой Au-Pd присутствуют сферические частицы двух типов: мелкие и крупные. Средний диаметр составляет 150 нм, разброс по высоте – 300 нм, средняя квадратичная шероховатость – 85 нм, что значительно превышает размер частиц и степень шероховатости, полученные на ВОПГ с композитом. Методом АСМ установлено, что на поверхности  $\text{GO}_{\text{вос}}$  образуются нанодисперсные осадки бинарной системы Au-Pd с примерно одинаковыми по диаметру и высоте наночастицами.

При окислении тетрациклина на электроде Pd-Au- $\text{GO}_{\text{вос}}$ -СУ на фоне 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  регистрируется каталитический эффект при потенциале ( $E$ ), равном 1.0 В. Регистрация электрокаталитического эффекта при  $E=+1.0\text{В}$ , указывает, что в качестве каталитически активной частицы в электрохимическом процессе участвуют частицы золота (III). Многократное увеличение электрокаталитического эффекта, по сравнению с каталитическими эффектами на электроде из СУ с осадком золота или Au-Pd, без  $\text{GO}_{\text{вос}}$ . Полученные результаты можно объяснить формированием нанодисперсных частиц Au-Pd на СУ с восстановленным оксидом графена, что установлено методом АСМ.

Разработан способ вольтамперометрического определения тетрациклина на электроде Pd-Au- $\text{GO}_{\text{вос}}$ -СУ. Нижняя граница определяемых содержаний антибиотика составляет 50 нМ. Показана возможность использования разработанных композитных электродов для определения тетрациклина в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА). Определены условия амперометрического детектирования тетрациклина на электроде Pd-Au- $\text{GO}_{\text{вос}}$ -СУ. Предложенный способ ПИА отличается высокой чувствительностью до 5 нМ степенью автоматизации, а также высокой воспроизводимостью, экспрессностью и производительностью по сравнению со стационарными условиями. Разработанный амперометрический способ детектирования тетрациклина был апробирован в образцах цветочного мёда (разных районов Поволжья).





## Анализ содержания антиоксидантов в экстрактах из цветков лекарственных растений, собранных в районах с разной экологической нагрузкой

*Пономарева Д.А.*

*Студент, 3 курс бакалавриата  
Вятский государственный университет,  
факультет химии и экологии, Киров, Россия  
E-mail: pondarya1234@gmail.com*

Целебные свойства лекарственных растений обусловлены содержанием биологически активных веществ (БАВ), в т.ч. обладающих антиокислительным действием. При заготовке лекарственного сырья (ЛС) необходимо учитывать экологическую ситуацию в районе их сбора. Сбор ЛС для исследования проводился согласно [1] в мае–июле 2023 г. в трех районах Кировской области с различной экологической нагрузкой (табл. 1, категория экологической опасности определена по [2]). Для анализа использовали смешанную пробу цветков одного вида. Суммарное содержание антиоксидантов (ССА) в водно-спиртовых экстрактах ЛС определяли методом перманганатного титрования [3]; стандарт – спиртовой раствор кверцетина. Статистическую обработку данных проводили с помощью пакета программ MS Excel. Достоверность различий ( $p < 0,05$ ) оценивалась с помощью t-критерия Стьюдента.

Полученные результаты представлены в таблице 1. ССА в цветках находилось в пределах 15,24–45,48 мг/г. Установлено, что в условиях техногенного стресса в цветках накапливаются антиоксиданты (достоверно, в отношении тысячелистника, тенденция – в отношении пижмы и зверобоя).

Таблица 1. Содержание антиоксидантов (мг/г, в пересчете на кверцетин) в экстрактах из цветков растений, собранных в районах Кировской области с разной категорией (по [2]) экологической опасности

Лекарственные растения	Котельничский р-н, с. Чистополье; наименее опасные (1)	Нолинский р-н, д. Пуга; опасные (2)	ГО г. Киров, сл. Захарихцево; особо опасные (3)
Тысячелистник обыкновенный	15,24±0,7	16,51±0,8	25,53±1,3 <sup>1,2</sup>
Пижма обыкновенная	17,42±0,8	19,29±0,9	19,57±0,9
Зверобой продырявленный	23,68±1,2	24,49±1,2	26,47±1,3
Лабазник вязолистный	39,13±1,9	19,46±1,1 <sup>1</sup>	45,58±2,3 <sup>2</sup>

Примечание: 1, 2 – достоверность различий с соответствующими группами ( $p < 0,05$ ).

Относительно высокие концентрации антиоксидантов в цветках исследуемых растений обусловлены комплексом взаимодействующих факторов [4]. Содержание БАВ с антиоксидантной активностью в цветках лекарственных растений зависит как от индивидуального, генетически детерминированного антиокислительного потенциала растения [4, 5], так и от экологической категории района произрастания [4].

### Литература

1. Правила сбора и сушки лекарственных растений. М.: Медицина, 1985. 328 с.
2. Мусихина Т.А. Районирование экологической опасности и управление экологической безопасностью регионов России // Известия СамНЦ РАН. 2013. Т. 15. № 3. С. 1884–1887.
3. Способ определения антиокислительной активности: пат. 2170930 С1 Рос. Федерация № 2000111126/14 / Т.В. Максимова [и др.]; заявл. 05.05.2000; опубл. 20.07.2001. 6 с.
4. Баяндина И.И., Загурская Ю.В. Экологические условия и накопление фенольных соединений в лекарственных растениях // Лекарственные растения: фундаментальные и прикладные проблемы: материалы I международ. научн. конф. (21–22 мая 2013 г., г. Новосибирск). Новосибирск: Изд-во НГАУ, 2013. С. 130–136.
5. Оценка антиоксидантного потенциала растений урбоэкосистем в условиях антропогенного загрязнения почв / П.В. Масленников, Г.Н. Чупахина, Л.Н. Скрыпник и др. // Экология. 2018. № 5. С. 342–354. DOI: 10.1134/S0367059718050062



**Сорбция тетрациклинов на магнитных наночастицах оксида железа  $Fe_3O_4$** **Пурыскин И.Д., Толмачева В.В., Аняри В.В.***студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [pi0521@yandex.ru](mailto:pi0521@yandex.ru)*

Тетрациклины – класс антибиотиков, которые используют не только в медицине, но и в животноводстве для профилактики и лечения заболеваний, а также в качестве стимуляторов роста. Крупномасштабное использование этих лекарственных препаратов в ветеринарной практике приводит к их накоплению в продуктах питания и объектах окружающей среды, что в итоге может стать причиной антибиотикорезистентности. Для предотвращения негативных последствий для здоровья человека тетрациклины запрещены к использованию в животноводстве в России и наличие их остатков в продуктах питания не допускается на уровне пределов определения методов. Однако, несмотря на запрет, по масштабам применения в животноводстве тетрациклины до сих пор занимают одно из первых мест среди других ветеринарных антибиотиков. Таким образом, задача обнаружения, идентификации и определения этих соединений в пищевых продуктах и объектах окружающей среды является весьма актуальной. В связи с низкими содержаниями тетрациклинов в указанных объектах, а также сложностью анализируемых матриц, их определению предшествует обязательная пробоподготовка.

Магнитная твердофазная экстракция представляет собой один из современных и перспективных методов пробоподготовки. Суть магнитной твердофазной экстракции заключается в использовании сорбентов, которые могут быть отделены от раствора наложением внешнего магнитного поля. Такой способ отделения сорбента делает пробоподготовку быстрой и менее трудозатратной.

В настоящей работе в качестве селективного сорбента для концентрирования тетрациклинов предложено использовать наночастицы  $Fe_3O_4$ , которые обладают более сильными магнитными свойствами в сравнении с другими магнитными сорбентами и могут быть синтезированы из доступных реагентов в любой лаборатории. На этом сорбенте изучено сорбционное поведение тетрациклина, хлортетрациклина, окситетрациклина и доксициклина в зависимости от времени контакта фаз, pH и объема раствора, массы сорбента и концентрации сорбатов. Установлено, что сорбционное равновесие устанавливается в течение 10 мин, максимальная сорбция соединений наблюдается при pH 4–6 в области доминирования их цвиттер-ионных форм. Построены изотермы сорбции тетрациклинов на магнитных наночастицах  $Fe_3O_4$  из водных растворов, они описываются моделью адсорбции Ленгмюра. Высказано предположение, что тетрациклины взаимодействуют с наночастицами  $Fe_3O_4$  посредством образования комплексов с поверхностными атомами железа. Показано, что для количественного извлечения тетрациклинов из 25 мл раствора достаточно 20 мг сорбента. В выбранных условиях степени извлечения тетрациклинов составляют 97–99 %. Изучена сорбция тетрациклинов из ацетонитрильных и металлических растворов, степени извлечения составили 89–97 % и 75–88 %, соответственно. Выбраны условия количественной десорбции аналитов.

*Работа выполнена в рамках темы по госзаданию АААА-А21-121011990021-7 и в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».*



## Оценка Бренstedовских и Льюисовских кислотных центров в оксиде графена методом ИК-НПВО спектроскопии

*Ратова Д.-М.В., Кошлань В.В., Каплин А.В.*

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*E-mail: darmarrat@gmail.com*

Оксид графена (GO) — уникальный материал на основе графена, который является активным объектом для исследования последние десять лет. Известно, что GO — двумерный углеродный материал, состоящий из  $sp^2$  кластеров, окруженных  $sp^3$  атомами углерода, соединенных с кислородосодержащими группами. Однако из-за неперIODичности распределения кислородосодержащих групп до сих пор не существует единого мнения относительно его структуры, хотя наиболее популярная сформирована Лерфом-Клиновский и представляет собой плоскость графена с функциональными группами, такими как эпоксидные, карбоксильные, карбонильные и гидроксильные. Это затрудняет описание химических свойств и реакционной способности таких материалов, что также требует количественной оценки этих центров.

Существует широко применяемая классификация центров, используемая для других материалов, таких как цеолиты, которая включает: (1) Бренstedовские кислотные центры, (2) Льюисовские кислотные центры, и (3) основные центры.

Для оценки кислотных центров использован метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье с применением приставки НПВО. ИК-спектр исходного оксида графена имеет широкие полосы средней интенсивности, что затрудняет как качественную, так и количественную оценку кислотных центров. Поэтому в этом случае используют, т.н. «зонды», которые нековалентно взаимодействуют с активными центрами материала. В качестве зонда для оценки кислотных центров в работе выбран пиридин (Py) — легкодоступный и универсальный растворитель, позволяющий обнаружить как Бренstedовские, так и Льюисовские центры. Объектом исследования стал оксид графена, полученный методикой Хаммерса (HGO) с соотношением C:O 2.2 (установлено методом РФЭС).

В ходе исследования проведен изопиестический эксперимент, в результате которого определено время установления сорбционного равновесия молекул зонда с оксидом графена. Обнаружено наличие полос, характеризующихся как Бренstedовские и Льюисовские кислотные центры (см. рис. 1). В докладе будут представлены результаты количественной оценки реакционных центров, а также оценены метрологические характеристики методики ИК-НПВО спектроскопии.

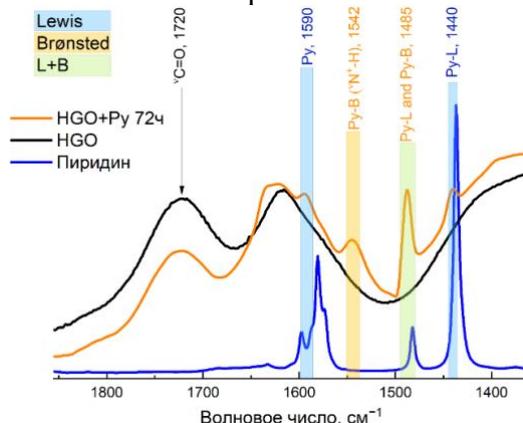


Рис. 2. ИК-НПВО-Фурье спектроскопия в режиме поглощения от 4000 до 400  $\text{см}^{-1}$  образцов HGO и HGO с сорбированным пиридином.



**Явление флуоресцентного резонансного переноса энергии (FRET) в рамках исследования процессов образования мицелл**  
**Савченко И.В., Злотников И.Д., Кудряшова Е.В.**

*Студент, 2 курс специалитета*

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

*E-mail: savchenko@chemistry.msu.ru*

Флуоресцентный резонансный перенос энергии (FRET) является полезным инструментом изучения множества биохимических процессов [1,2]. Среди достоинств его использования в прикладных и фундаментальных исследованиях выделяют высокую чувствительность и точность измерений. Кроме того, методы, основанные на данном явлении, относительно просты в использовании [2].

В представленной работе показано применение явления FRET в регистрации и исследовании процесса образования мицелл в растворе, содержащем поверхностно-активные вещества или модифицированный жирной кислотой (олеиновой или липоевой) хитозан. Изучен также процесс сшивки SH-групп в ядре мицелл и процесс высвобождения молекул лекарства из мицелл.

В ходе работы использовались две пары флуорофоров с функцией FRET: 4-метилумбелиферон-триметиламмонийциннамат-родамин (MUTMAC-R6G) и флуоресцеин изотиоцианат-родамин (FITC-R6G).

С помощью FRET по итогам работы удалось качественно определить образование мицелл, изучить их свойства, а также определить концентрацию образования пре-мицелл и критическую концентрацию мицеллообразования. На примере хитозана, модифицированного липоевой кислотой удалось получить также и информацию об эффективности высвобождения загруженных в мицеллы молекул в разных условиях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного Фонда, проект № 22-24-00604*

#### **Литература**

1. Sanchez-Gaytan B.- L., Fay F., Hak S., Alaarg A., Fayad Z.- A., Pérez-Medina C., Zhao Y. Real-time monitoring of nanoparticle formation by FRET imaging // *Angew. Chem.* 2017. Vol. 129. P. 2969–2972.
2. Zlotnikov I.- D., Savchenko I.- V., Kudryashova E.- V. Fluorescent Probes with Förster Resonance Energy Transfer Function for Monitoring the Gelation and Formation of Nanoparticles Based on Chitosan Copolymers // *J. Funct. Biomater.* 2023. Vol. 14. P. 401.





**Исследование проб воздуха до и во время операции по удалению новообразования мочевого пузыря методом масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом**  
**Сидельников В.О.<sup>1,2</sup>, Чучина В.А.<sup>2</sup>, Кравцов Д.В.<sup>2,3</sup>, Крылов О.А.<sup>4</sup>, Губаль А.Р.<sup>2</sup>**

*Студент, 1 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, МНОЦ физики наноструктур, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*ООО Люмэкс, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>3</sup>*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>4</sup>*Городская Мариинская больница, Санкт-Петербург, Россия*

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

Методы анализа смесей летучих органических соединений (ЛОС) требуются во многих областях медицины. В частности, для определения заболевания по выдыхаемому воздуху, а также проб, собранных при операции по трансуретральной резектоскопии простаты (ТУРП) и мочевого пузыря (ТУРМП) для определения онкомаркеров заболевания. Также анализ соединений нужен для определения содержания канцерогенных ЛОС, возникающих в процессе взаимодействия резектоскопа с новообразованием и тканями пациента при проведении ТУРП и ТУРМП. Однако существующие методы анализа (например, масс-спектрометрия с газовой хроматографией (ГХ-МС)) более требовательны к пробоотбору, а также недостаточно чувствительны для прямого анализа. В последнее время нашей научной группой развиваются подходы к прямому определению ЛОС и неорганических соединений в газовых пробах с использованием масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом (ИТР-МС) [1, 2]. Данный метод позволяет проводить прямой анализ газовых проб с высокой чувствительностью.

В данной работе проводится разработка подхода к анализу образцов, полученных до и во время операции ТУРМП, с использованием масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом “Люмас ИТР-301” (ООО «Люмэкс»). Пробы воздуха до операции и во время операции по удалению новообразования мочевого пузыря были отобраны в отделении урологии Мариинской больницы. Также идентичные пробы были отобраны в сорбционные трубки для анализа методом ГХ-МС. Анализ с помощью ИТР-МС проводился с использованием прямого ввода. Были оптимизированы параметры разряда для наиболее эффективной ионизации ЛОС. Фоновый масс-спектр, полученный при анализе пробы из больницы до операции, вычитался из масс-спектра пробы, полученной при операции. Поиск соединений в масс-спектрах проводился по списку биомаркеров опухоли мочевого пузыря, описанных в литературе по анализу ЛОС, выделяемых при ТУРП и ТУРМП. Результатом исследования является список соединений (изобутилен, 2-бутанон, этанол, 3-гептанон, гексаналь и др.), обнаруженных в пробах воздуха с использованием ИТР-МС и ГХ-МС. Отмечено, что классический анализ методом газовой хроматографии позволил обнаружить существенно меньший круг соединений, что свидетельствует о преимуществах метода прямого анализа.

*Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-23-00636).*

### Литература

1. Kravtsov D. et al. Volatile Organic Compound Fragmentation in the Afterglow of Pulsed Glow Discharge in Ambient Air // *Molecules*. 2022. Vol. 27. No. 20. P. 6864.
2. Ганеев А.А. и др. Времяпролетная масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом для прямого определения летучих органических соединений в воздухе, азоте и аргоне. Процессы ионизации летучих органических соединений // *АиК*. 2023. Т. 27. № 4. (принята к печати)





**Определение мольного отношения Na/K в системе  
KF – Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – AlF<sub>3</sub> без использования градуировочного графика с  
помощью эмиссионной спектроскопии**

**Симаков.А.О.**

*Студент, 2 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: alexg28112002@gmail.com*

Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС) является активно развивающимся методом прямого элементного анализа проб. Для определения состава образцов с помощью ЛИЭС, как и в других инструментальных физико-химических методах анализа, наиболее распространены подходы с использованием градуировочных зависимостей. Следовательно, возникает проблема матричных влияний, и необходимо обладать большим набором образцов сравнения для правильного анализа разных объектов. Однако образцы сравнения бывают не всегда доступны. В этой ситуации ЛИЭС позволяет рассчитать состав образца по интенсивностям эмиссионных линий без использования образцов сравнения. В этом случае делается несколько важных допущений: соответствие состава плазмы испаряемой пробе, наличие локального термодинамического равновесия (ЛТР), оптически тонкая плазма. Поэтому для расчета состава образца требуется диагностика плазмы и тщательный выбор аналитических спектральных линий, свободных от самопоглощения [1]. Особенностью ЛИЭС является возможность экспрессного элементного анализа проб на месте. Это обуславливает перспективность метода для решения ряда технологических задач, в частности, анализа состава расплава электролита при промышленном получении алюминия. Целью нашей работы являлось определение мольного отношения Na/K в криолитовых системах состава KF – Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – AlF<sub>3</sub> методом ЛИЭС без образцов сравнения.

Были определены параметры лазерно-индуцированной плазмы (температура и электронная плотность) и их эволюция во времени для образцов криолита. Выбраны условия, соответствующие условиям ЛТР. Основной особенностью криолитов исследованных составов является высокое содержание натрия и калия (1-20% масс.). Поэтому были подобраны аналитические линии этих элементов, свободные от самопоглощения в плазме, и обладающие достаточно высокой интенсивностью для проведения аналитических измерений. Рассчитанные по параметрам плазмы и параметрам линий мольные отношения Na/K коррелируют со значениями отношений элементов, введенными в образец (Рис.1)

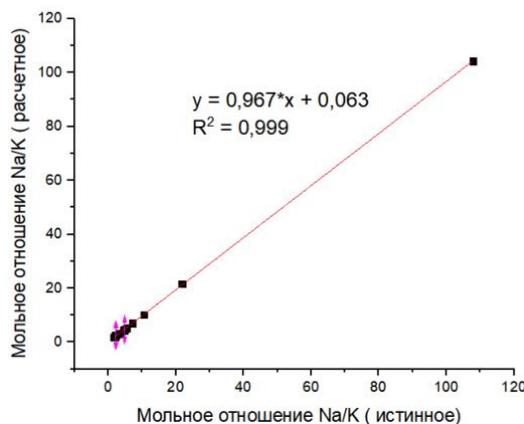


Рис. 1. Уравнение прямой и коэффициент детерминации для выборки истинных и расчетных значений мольного отношения Na/K

### Литература

1. Ciucci A. et al. // Appl. Spectrosc. 1999. V. 53. N 8. P. 960.



## Сенсорная платформа на основе интерполиэлектrolитного комплекса для распознавания белковых молекул

Скоробогатов Е.В., Беклемишев М.К.

Аспирант, 2 год обучения

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

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

Интерполиэлектrolитные комплексы (ИПЭК) образуются при взаимодействии противоположно заряженных полиэлектролитов. Устойчивость ИПЭК в растворе зависит от свойств раствора (рН, ионная сила, растворитель, мешающие соединения), и типа полиэлектролитов, образующих комплекс, что позволяет контролировать образование комплексов. На основе ИПЭК разработаны сенсорные системы для распознавания органических кислот. Метод основан на восстановлении флуоресценции полиэлектролита при разрушении полиэлектролитного комплекса в присутствии карбоновых кислот [1]. Кроме того, ИПЭК находят применение при создании мембран, чувствительных к различным биомолекулам [2].

В нашей работе мы предлагаем сенсорную систему, основанную на полиэлектролитном комплексе, состоящем из модифицированного карбоцианиновым красителем (SCy5) бычьего сывороточного альбумина (БСА) и полиэтиленimina (ПЭИ), модифицированного тушителем флуоресценции карбоцианина (DusQ). В водном растворе при рН 6 флуоресценция тушится за счет образования ИПЭК БСА-SCy5/ПЭИ-DusQ, однако, в присутствии других заряженных соединений образование комплекса нарушается и тушения флуоресценции не происходит. Мы изучили влияние различных белков на интенсивность флуоресценции комплекса БСА-SCy5/ПЭИ-DusQ. Как видно из рис. 1(в), интенсивность флуоресценции меняется в зависимости от типа белка.

Таким образом, предложенный подход позволяет распознавать биологические высокомолекулярные соединения за счет их различного связывания с компонентами ИПЭК.

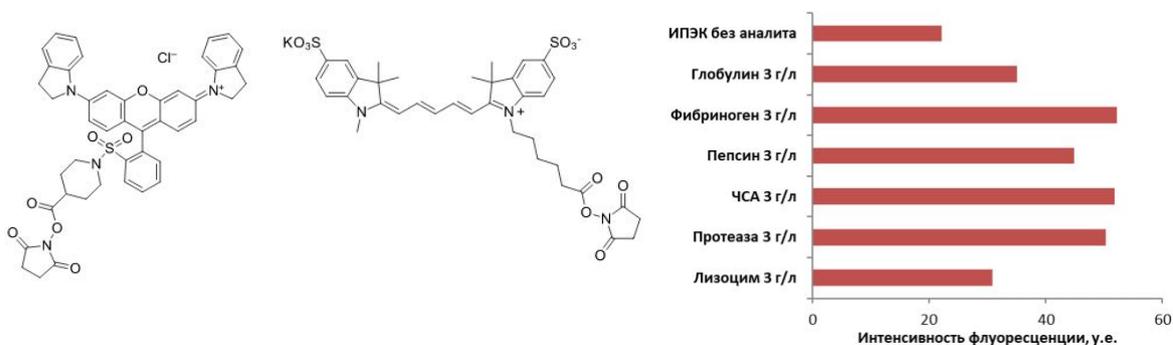


Рис. 1. (а) Структура карбоцианинового красителя SCy5; (б) структура тушителя флуоресценции DusQ; (в) зависимость интенсивности флуоресценции ИПЭК от типа белка.

### Литература

- Han J. et al. Polyelectrolyte Complexes Formed from Conjugated Polymers: Array-Based Sensing of Organic Acids // Chem. Eur. J. 2016. Vol. 22. №. 10. P. 3230-3233.
- Yabuki S. Polyelectrolyte complex membranes for immobilizing biomolecules, and their applications to bio-analysis // Anal. Sci. 2011. Vol. 27. №. 7. P. 695-695.

Исследование проводилось при поддержке РФФ, номер гранта: (проект № 20-13-00330-П).



## Поиск альтернативных маркеров для оценки анионообменной селективности неподвижных фаз в гидрофильной хроматографии

*Смагина М.А., Иванова Е.Д., Шемякина А.О.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

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

*E-mail: [smagina.maria.a@yandex.ru](mailto:smagina.maria.a@yandex.ru)*

В настоящее время число неподвижных фаз для гидрофильной хроматографии продолжает расти. Среди большого многообразия колонок главной проблемой является выбор подходящей неподвижной фазы для конкретной аналитической задачи. Выбор может быть сделан на основании данных по существующим тестам для характеристики сорбента по коэффициентам селективностей, которые уже проведены для различных колонок [1, 2]. Такой подход позволяет проводить сравнение новых неподвижных фаз с коммерческими и создавать библиотеки колонок, предназначенных для решения различных задач.

Для оценки вклада вторичных взаимодействий чаще всего используют тест Танака [1]. В данном тесте для оценки анионообменной селективности используется *p*-толуолсульфонат натрия, который является анионом во всём рабочем диапазоне pH. Авторы специально предлагают использовать гидрофобный катион, чтобы исключить вклад гидрофильных взаимодействий в удерживание данного вещества, однако, это не позволяет использовать его для многофункциональных колонок [3]. Кроме того, тест Танака проводят в фиксированных условиях (20 мМ аммонийно-ацетатный буферный раствор pH 4,7 / ацетонитрил 10:90 об. %), что не учитывает возможность изменения заряда функциональных групп сорбента при других значениях pH. В работе [2] предложено использовать гидрофобный анион сильной бензолсульфоновой кислоты, а также карбоновые кислоты (бензойную и сорбиновую). Применение неопределённой алифатической сорбиновой кислоты позволяет снизить вклад гидрофобных и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий. Однако диссоциация карбоновых кислот в водном растворе зависит от кислотности среды, что ограничивает рабочий диапазон pH.

В данной работе предложили более гидрофильные модельные аналиты для описания анионообменных свойств неподвижных фаз: метан-, этан-, пропан-, бутансульфонаты, а также неорганические ионы (нитрат и хлорид), использующиеся в ионной хроматографии для оценки емкости сорбентов. Для работы был выбран универсальный детектор по светорассеянию, обеспечивающий необходимую чувствительность. Сравнение применимости новых маркеров для сорбентов на основе силикагеля и полистирол-дивинилбензола проводили, варьируя концентрацию элюирующего иона в подвижной фазе состава: аммонийно-ацетатный буферный раствор pH 4,7 / ацетонитрил. Путём оценки вклада ионного обмена в удерживание анионов предложили параметры селективности, позволяющие снизить или исключить из рассмотрения гидрофобные и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия, и точнее описывающие анионообменные свойства фаз с различными матрицами и функциональными группами.

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

### Литература

1. Kawachi Y., et al. Chromatographic characterization of hydrophilic interaction liquid chromatography stationary phases: Hydrophilicity, charge effects, structural selectivity, and separation efficiency // J. Chromatogr. A. 2011. Vol. 1218. P. 5903-5919.
2. Dinh N.P., et al. Probing the interaction mode in hydrophilic interaction chromatography // J. Chromatogr. A. 2011. Vol. 1218. P. 5880-5891.
3. Popov A.S., et al. Prospects of using hyperbranched stationary phase based on poly(styrene-divinylbenzene) in mixed-mode chromatography // J. Chromatogr. A. 2021. Vol. 1642. P. 1-6.





## ИК-спектрометрическое определение метанола в воде в сочетании с газовой экстракцией

*Смирнова А.С., Нехорошев С.В.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Югорский государственный университет,*

*Высшая нефтяная школа, Ханты-Мансийск, Россия*

*E-mail: [arinasmirnova1011@gmail.com](mailto:arinasmirnova1011@gmail.com)*

Метанол – токсичное органическое соединение 3 класса опасности, является широко применяемым веществом в нефтегазовой промышленности. При транспортировке, применении на эксплуатируемых объектах, а также утилизации, возможны разливы метанола, приводящие к нарушению естественных биоритмов водоемов и почвы. ПДК метанола в воде – 3 мг/л (хозяйственно-питьевое водопользование); 0.1 мг/л (рыбохозяйственные объекты) [1]. На сегодняшний день метанол анализируют тремя группами методов: электрохимическими, хроматографическими (капиллярная газовая хроматография) и спектральными (ИК-спектрометрия, УФ-спектрометрия с хромотроповой кислотой). ИК-спектрометрический метод имеет ряд преимуществ, в сравнении с хроматографическими методами: отсутствие пробоподготовки, меньшие затраты на реактивы и расходные материалы, экспрессность. Существующие методы определения метанола в воде обладают недостаточной чувствительностью, необходимой для экологического мониторинга [2]. Улучшить характеристики метода возможно, за счет увеличения длины оптического пути, а также применения газовой экстракции. Таким образом, целью работы являлось изучение возможностей определения метанола в воде методом ИК-спектрометрии с большой длиной оптического пути в сочетании с газовой экстракцией.

Измерение ИК-спектров проводили в паровой фазе на спектрометре FT-801 в диапазоне длин волн  $4000-650\text{ см}^{-1}$  с применением многопроходной обогреваемой газовой кюветы (длина оптического пути 4.8 м; рабочий объем 2.4 л). Разрешение прибора составляло  $1/2$ , число сканирований – 100. Завершение эксперимента устанавливали по снижению показателя оптической плотности полосы поглощения  $1033\text{ см}^{-1}$ , отвечающей за валентные колебания связи С-О метанола.

В ходе эксперимента выбирали следующие параметры системы: температура, объем жидкой фазы, влияние высаливателей, время установления термодинамического равновесия, концентрация аналита, а также настройки прибора.

В ходе исследования выяснено, что минимальное достаточное время, необходимое для установления равновесия в системе жидкость-газ, составляет 60 мин. Снижения коэффициента распределения жидкость-газ возможно достичь значительным увеличением температуры системы до  $80-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Определен рабочий объем жидкой фазы: 25-250 мл, дальнейшее увеличение объема не дает существенного прироста показателя оптической плотности. Эффективным высаливателем оказался хлорид натрия, способный увеличить чувствительность метода в 1.46 раза. Характеристики прибора, показавшие наилучший результат: разрешение прибора –  $1/2\text{ см}^{-1}$ ; число сканирований – 100. При этом, в выбранных условиях, нижний предел обнаружения и верхний предел определения метанола составили, соответственно, 0.083 мкл и 1.99 мкл. Выяснено, что близкие по физическим свойствам одноатомные спирты этанол и изопропанол не оказывают мешающего влияния на определение метанола.

### Литература

1. Грунвальд А. В. Рост потребления метанола в газовой промышленности России и геоэкологические риски, возникающие при его использовании в качестве ингибитора гидратообразования // Нефтегазовое дело. 2007. № 2. С. 1-25.
2. Тагизаде Х. Б., Нехорошев С.В., Нехорошева Д. С., Клименко Л. С. Актуальные методические подходы к определению водно-спиртовых растворов в объектах окружающей среды // Экологические системы и приборы. 2017. № 10. С. 3-11.





**Количественный метаболомный анализ сыворотки крови и гиппокампа крыс OXYS – модели болезни Альцгеймера. Применение метода 1H ЯМР спектроскопии.**

**Смоленцев А.А.**

*Студент, 4 курс специалитета*

*Новосибирский государственный университет,*

*Факультет естественных наук, Новосибирск, Россия*

*E-mail: [a.smolentsev3@g.nsu.ru](mailto:a.smolentsev3@g.nsu.ru)*

Метаболомный подход находит широкое применение в изучении различных заболеваний, поскольку позволяет с высокой точностью определять молекулярные механизмы патологий и выявлять их потенциальные биомаркеры. Важными инструментами в подобных исследованиях являются животные модели – экспериментальные модели заболеваний человека, позволяющие получить знания, необходимые для понимания механизмов биохимических процессов, протекающих в организме в норме и патологии, которые можно в дальнейшем использовать для диагностики, профилактики и терапии заболеваний. Болезнь Альцгеймера (БА) – самое распространенное нейродегенеративное заболевание, которое становится причиной деменции на фоне атрофических изменений мозга. Эффективных способов профилактики и лечения БА нет, что обусловлено неполнотой знаний патогенеза заболевания. Использование животной модели – крыс OXYS, для которых характерны ранние формы заболевания с развитием всех ключевых патогенетических и «клинических» признаков БА, позволяет изучать доклинические стадии заболевания.

В данной работе метод ЯМР применяется для метаболомного профилирования мозга и сыворотки крови с целью выявления наиболее перспективных с прогностической точки зрения биомаркеров – низкомолекулярных метаболитов, отражающих нарушения в метаболических циклах при развитии признаков БА у крыс OXYS в «доклинический» период, предшествующий развитию признаков БА (в возрасте 20 дней), в период их манифестации (3-4 мес.) и активной прогрессии (16-18 мес.). Крысы линии Wistar того же возраста были использованы в качестве контроля. Для метаболитов мозга (гиппокамп 59 соединений) и сыворотки крови (55 соединений) были установлены диапазоны варьирования и среднее значение концентраций. Полученные данные проанализированы методами хемометрического и статистического анализа. Анализ полученных данных позволил выявить основные метаболические закономерности при старении, вовлеченные в пути энергетического метаболизма и метаболические сдвиги нейротрансмиттеров. Среди множества метаболитов, межлинейные различия в концентрации которых были выявлены, следует особо отметить сцилло-инозитол, концентрация которого в гиппокампе крыс OXYS была существенно повышена во всех исследованных возрастных группах. На основании полученных данных сделано предположение, что накопление сцилло-инозитола в мозге даже в раннем возрасте позволяет рассматривать его как предиктор и потенциальный биомаркер развития признаков БА у крыс OXYS и, возможно, у людей.

Сравнение метаболомного профиля крови с профилем гиппокампа показало, что для большинства метаболитов тенденция изменения с возрастом концентрации метаболита в крови качественно совпадает с изменениями концентрации в мозге.

*Работа выполнена при поддержке грантом РНФ № 24-15-00044. Автор выражает благодарность научному руководителю Снытниковой О.А.*





## Изучение аналитических характеристик глюкозных тест-полосок в зависимости от состава мембранообразующей смеси

**Соловьёв И.Д., Никитина В.Н.**

*Студент, 3 курс бакалавриата*

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

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

Концентрация глюкозы в крови является ключевым параметром для больных сахарным 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: исследование аналитических характеристик тест-полосок на основе одностадийной модификации электродов. В данной работе были определены скорости высвобождения медиаторов  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$  из хитозановой мембраны различной концентрации методом циклической вольтамперометрии в буферном растворе [1]. На основе полученных данных обнаружена прямая корреляция между чувствительностью тест-полосок и скоростью высвобождения медиаторов. С целью повышения чувствительности изучили влияние неионогенных ПАВ, таких как Triton x-100 и Tween-60, включенных в состав мембраны, на характеристики тест-полосок. В итоге, при использовании ПАВ отмечено увеличение чувствительности тест-полосок в 1.5 раза.

При переходе от модельных растворов к цельной крови чувствительность тест-полосок понижается. Так для коммерческих тест-полосок чувствительность падает примерно в 3 раза [2]. Для тест-полосок, на основе трехкомпонентной смеси, содержащей, в качестве медиатора  $K_3[Fe(CN)_6]$ , чувствительность в образцах крови сохраняется на 81%, а для тест-полосок на основе  $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$  на 64% по сравнению с буферными растворами. При этом в крови сохраняется широкий диапазон линейности, который включает в себя весь возможный диапазон содержания глюкозы в крови человека.

Для изучения стабильности тест-полосок их подвергали нагреву при температуре 60°C [2]. Чувствительность тест-полосок на основе  $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$  после пяти часов выдерживания при повышенной температуре сохранилась на 89%, а на основе  $K_3[Fe(CN)_6]$  на 88%. Что касается коммерческих тест-полосок, то они сохраняли только 25% от первоначального отклика. Таким образом, природа медиатора не влияет на температурную стабильность тест-полосок, а хитозан является матрицей, в которой сохраняется активность фермента даже в условиях высоких температур.

Таким образом, получены высокостабильные тест-полоски, подходящие для анализа цельной крови с возможностью долгого хранения при комнатной температуре.

*Работа выполнена при поддержке РФФ No. 24-23-00250 (<https://rscf.ru/project/24-23-00250/>).*

### Литература

- [1] V. N. Nikitina, E. V. Daboss, D. V. Vokhmyanina et al. The widest linear range of glucose test strips based on various mediators and membranes for whole blood analysis // J. Electroanal. Chem. 2023. Vol. 938. P. 117445.
- [2] 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.



## Создание ионоселективного электрода для анализа амоксициллина

**Сухорукова А.А.**

Студентка, 5 курс специалитета

Тверской государственной университет,

Химико - технологический факультет, Тверь, Россия

E-mail: [suhorukova121220@mail](mailto:suhorukova121220@mail)

Амоксициллин — принадлежит группе полусинтетических антибиотиков. Относится к амфотерным антибиотикам с карбоксильной и аминной группами, обладающий широким спектром антибактериальной активности группы пенициллинов. Амоксициллин входит в перечень наиболее важных лекарств [1].

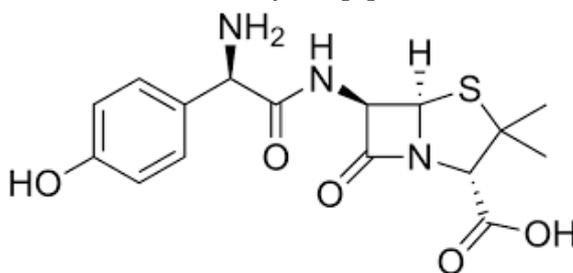


Рис.1. Структурная формула амоксициллина

Потенциометрические методы, в частности, с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ) выгодно отличаются простотой и экспрессностью анализа. Применение этого метода для определения амоксициллина не описано в литературе, поэтому целью настоящей работы явилось создание ИСЭ для определения его, изучение его потенциометрических характеристик и разработка методики ионометрического определения антибиотика в готовых лекарственных формах.

В работе использовали амоксициллин, фосфорно-молибденовую кислоту (ФМК) ч.д.а., поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70 х.ч., циклогексанон ч.д.а., дибутилфталат (ДФФ). Электродноактивное вещество (ЭАВ) получали добавлением к 0.05 М раствору амоксициллина 0,02 М раствора фосфорно-молибденовой кислоты (ФМК) до полного выпадения осадка.

Пленочные селективные мембраны с поливинилхлоридной матрицей на основе амоксициллина с ФМК имели состав: к ЭАВ — 0.0050 г добавляли 8 мл циклогексанона и 0.40 мл ДБФ, нагревали до 60 °С и при перемешивании небольшими порциями добавляли 0.2522 г ПВХ. После высыхания электроды перед работой вымачивали в растворе 0,001 М амоксициллина в течении суток [2].

Для определения электродных характеристик использовали электрохимическую ячейку:

Ag/AgCl	0.1 М р-р амоксициллина + 0.1 М р-р KCl	Ионоселек тивная мембрана	Исследуемый раствор	Насыщенный раствор KCl	AgCl	Ag
---------	--	---------------------------------	------------------------	---------------------------	------	----

Схема 1. Электрохимическая ячейка для определения электродных характеристик

В ходе работы был проведен элементный анализ состава и такие характеристики как: интервал линейности, крутизна электродной функции, время отклика, рабочий интервал значений pH. Определение амоксициллина в готовых лекарственных формах показало работоспособность созданного ИСЭ.

### Литература

- Кулапина Е. Г., Мурсалов Р.К. Изв. Саратовск. ун-та. Нов. серия. Сер: Химия. Биология. Экология. 2022, Т. 22, вып. 1., С 17 — 23.
- Чернова Р.К., Варыгина А.М., Захаревич А.М. Изв. Саратовск. ун-та. Нов. серия. Сер: Химия. Биология. Экология. 2019, Т.19, вып., С. 268 — 273.



## Новые многофункциональные цвиттер-ионные сорбенты на основе полимерной матрицы с привитыми полиэлектролитами

*Талипова И.И.*

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: ilsina.talipova@chemistry.msu.ru*

Востребованным направлением развития в области ВЭЖХ является создание новых неподвижных фаз, содержащих функциональные группы разной природы и пригодных для использования в разных режимах хроматографии: в обращенно-фазовой (ОФ ВЭЖХ), ионной (ИХ) и гидрофильной (ГИХ) хроматографии. В подавляющем большинстве случаев в качестве матрицы при их синтезе используют силикагель, который устойчив в ограниченном диапазоне рН, в результате чего такие сорбенты нельзя использовать с сильнокислыми или сильноосновными подвижными фазами. Для повышения стабильности сорбентов интерес представляет переход от силикагеля к сополимеру стирола и дивинилбензола (ПС–ДВБ) с высокой степенью сшивки, который устойчив в всем диапазоне рН (от 0 до 14) и совместим с органическими растворителями. Одним из вариантов многофункциональных сорбентов для ВЭЖХ являются цвиттер-ионные неподвижные фазы, содержащие как положительно, так и отрицательно заряженные группы, и обладающие высокой гидрофильностью и биосовместимостью. Благодаря особой структуре цвиттер-ионные сорбенты могут обеспечивать множественные взаимодействия между растворенными веществами и неподвижной фазой, включая гидрофильные, электростатические взаимодействия, водородные связи и т.д., что повышает селективность и эффективность разделения. Цвиттер-ионные неподвижные фазы применяют для разделения анионов и катионов, полярных и неполярных малых молекул, полипептидов и белков.

В данной работе синтезированы многофункциональные цвиттер-ионные сорбенты на основе ПС–ДВБ. Модифицирование матрицы проводили двумя альтернативными способами: ацилирование уксусным ангидридом с последующим восстановительным аминированием метиламином и эпоксицирование с последующим аминированием метиламином. Далее на поверхности модифицированного полимера ковалентно закрепляли полиэлектролиты, полученные из 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира (1,4-БДДГЭ) и иминодиуксусной кислоты, а также из 1,4-БДДГЭ и метилглицина. Для получения анионообменников, пригодных для работы в режиме ИХ с подавлением фоновой электропроводности, дополнительно прививали положительно заряженные цепи, сформированные из 1,4-БДДГЭ и диметиламина.

Синтезированные неподвижные фазы изучили в трех режимах: ОФ ВЭЖХ, ИХ и ГИХ. Полученные сорбенты позволили разделить 6 водорастворимых витаминов за 9 мин (с эффективностью до 13500 тт/м), 4 азотистых основания за 3,5 мин (с эффективностью до 10000 тт/м), 6 аминокислот за 8 мин (с эффективностью до 5000 тт/м) в режиме ГИХ. Новые цвиттер-ионные фазы также обеспечили разделение 4 жирорастворимых витаминов за 30 мин (с эффективностью до 3600 тт/м) в режиме ОФ ВЭЖХ и 8 анионов за 12 мин (с эффективностью до 18000 тт/м) в режиме ИХ.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 23-73-01145.*





## Применение метода APLPI для классификации чая по запаху

*Тимакова С.И.<sup>1</sup>, Кравец К.Ю.<sup>1</sup>, Азбукин К.В.<sup>2</sup>*

*Аспирант 2-го года обучения*

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

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

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

Метод APLPI (Atmospheric Pressure Laser Plasma Ionization), основанный на ионизации органических соединений в условиях воздействия лазерно-индуцированной плазмы при атмосферном давлении, позволяет проводить анализ различных образцов без предварительной подготовки [1]. Такие отличительные особенности, как универсальность ионизации, экспрессность анализа и совместимость с различными типами масс-анализаторов определяют высокий потенциал метода для решения классификационных задач.

В докладе представлены результаты исследования возможности применения метода APLPI для решения задачи классификации чая по запаху. В работе изучены приобретенные коммерчески образцы листового чая, относящиеся к трем группам: черный, зеленый и улун. Каждая группа представлена тремя товарным наименованиям. Разработанный ионный источник APLPI использовали в сочетании с масс-анализатором типа Q-TOF (MX5311, ИАП РАН). Генерация плазмы осуществлялась путем воздействия сфокусированного импульсного излучения Nd:YAG лазера на поверхность металлической мишени, находящейся вблизи заборника пробы масс-спектрометра. Мишень помещена в камеру, находящуюся при атмосферном давлении. Измерения проходили в атмосфере аргона. Образцы чая помещали в виалу, нагреваемую примерно до 55°C и расположенную в газовом тракте ионного источника. Каждый образец проанализирован 21 раз. Результирующие масс-спектры преобразованы в массив данных и случайным образом разделены на стратифицированные по классам тестовый и обучающий массив (в соотношении 1:2, соответственно). Для обработки данных использовался статистический пакет «Orange Data mining», а также пакеты «scikit-learn» и «Pandas». В качестве методов кластеризации без учителя использовались метод главных компонент, метод независимых компонент, K-средних. В качестве методов машинного обучения использованы метод опорных векторов (SVM), градиентный бустинг, в реализации Catboost, метод случайного леса (Random Forest), наивная Баесовская классификация (Naive Bayes classifier).

Показано, что методы кластеризации без учителя неэффективны для разделения на основе полученных данных вследствие их высокой внутренней вариативности и большого количества неинформативных признаков. Для решения задачи классификации чая необходимо использовать методы машинного обучения. Наивысшая точность определения класса для полученного массива данных достигнута при использовании метода опорных векторов, который обеспечивает точность классификации (Classification Accuracy) 0.94 (для разделения чая по товарным наименованиям) и 0.98 (для разделения по степени ферментации). Изучена возможность применения методов машинного обучения для отбора значимых признаков. Наиболее эффективным методом для решения этой задачи является метод случайного леса. Отбор признаков этим методом позволил довести эффективность классификации по товарным наименованиям до 1.

### Литература

1. Кравец К.Ю., Симановский Я.О., Гречников А.А. Экспресс-анализ лекарственных средств методом масс-спектрометрии с ионизацией излучением лазерной плазмы при атмосферном давлении // Биомедицинская радиоэлектроника. 2020. Т. 23. №. 2. С. 15–21.





## Новые гидрофильные анионообменники на основе полимерной матрицы с нанослоем оксида графена

Тимичев А.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

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

Создание новых эффективных и селективных анионообменников — одна из основных задач современной ионной хроматографии (ИХ). Оптимальной матрицей для синтеза новых неподвижных фаз является сополимер стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ) из-за своей высокой механической и, в отличие от силикагеля, гидролитической стабильности во всем диапазоне рН, что является необходимым условием для использования щелочного элюента. Увеличение гидрофильности получаемых на основе ПС-ДВБ сорбентов необходимо для уменьшения вклада неионообменных взаимодействий, улучшения эффективности разделения, а также снижения времени удерживания поляризуемых анионов. С целью предотвращения диффузии аналитов в поры субстрата выгодно осуществлять электростатическое закрепление анионообменного слоя на отрицательно заряженной поверхности матрицы. Традиционно активацию поверхности полимера проводят путем сульфирования полимерной матрицы, однако в последние годы все более широкое применение в синтезе сорбентов для ИХ получают гидрофильные углеродные материалы. Одним из наиболее перспективных функциональных углеродных материалов является оксид графена, на отрицательно заряженной поверхности которого возможно электростатическое закрепление ионообменного слоя.

В данной работе использован способ активации поверхности матрицы за счет адсорбции частиц оксида графена на поверхности ПС-ДВБ, который ранее предложили авторы работы [1]. Для увеличения стабильности получаемых неподвижных фаз оксид графена был восстановлен реакцией с гидразин гидратом, что привело к увеличению его сорбционной способности по отношению к гидрофобной матрице. В качестве функционального слоя выступил кватернизованный глицидолом полиэтиленимин, закреплённый за счёт электростатических взаимодействий с отрицательно заряженной поверхностью матрицы, а также водородных связей с расположенными на ней функциональными группами.

Результаты тестирования сорбентов в режиме ИХ показали увеличение гидрофильности полученных фаз по сравнению с сорбентами с ковалентно закрепленным полиэтиленимином на основе ацилированной матрицы [2]. Это можно наблюдать по уменьшению селективности в парах  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-/\text{Br}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-$ , вплоть до изменения порядка элюирования бромата и хлорида, а также хлората и бромиды. О повышенной гидрофильности также свидетельствует увеличение эффективности относительно хлорида поляризуемых ионов ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ), при этом абсолютная эффективность по хлорату достигает 19500 тт/м. На полученных фазах изучили удерживание однозарядных и двухзарядных анионов органических кислот, оксоанионов, сильнополяризуемых анионов ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ).

### Литература

1. Zhang K., Cao M., Lou C., Wu S., Zhang P., Zhi M., Zhu Y. Graphene-coated polymeric anion exchangers for ion chromatography // *Anal Chim Acta*. 2017. Vol. 970. P. 73–81.
2. Gorbovskaya A. V., Popkova E. K., Uzhel' A. S., Shpigun O. A., Zatirakha A. V. Resins Based on Polystyrene–Divinylbenzene with Attached Hydrophilized Polyethyleneimine for Ion and Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography // *Journal of Analytical Chemistry*. 2023. Vol. 78, № 6. P. 748–758.



**Изучение стабильности  $\beta$ -лактамовых антибиотиков в курином мясе****Усанова Е.Д.<sup>1</sup>, Вокуев М.Ф.<sup>1</sup>, Мелехин А.О.<sup>2</sup>***Студент, 6 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Федеральный центр охраны здоровья животных, Москва, Россия**E-mail: [usanova.e.d@gmail.com](mailto:usanova.e.d@gmail.com)*

Бета-лактамы широко применяются в медицине и в ветеринарии для профилактики и лечения заболеваний, а также в качестве стимуляторов роста. Актуальной проблемой является загрязнение ими пищевой продукции в результате неправильного и неконтролируемого применения, так как даже небольшие количества могут вызывать аллергические реакции. Помимо этого, повышается вероятность появления резистентных штаммов бактерий, как внутри животных, так и внутри человека за счет попадания малых доз антибиотика из пищи, что может приводить к вспышкам заболеваний [1]. Поэтому необходимо осуществлять мониторинг остаточного содержания антибиотиков в продуктах питания.

Согласно Решению Совета Евразийской экономической комиссии N 94, в случае превышения допустимого содержания антибиотиков в пищевой продукции лаборатория должна сохранять контрольные образцы в течение 3 месяцев без изменения их характеристик и состава. Для того, чтобы соблюсти эти требования, необходимо подобрать оптимальные условия хранения проб, особенно важно это для бета-лактамовых антибиотиков, так как они не очень стабильны [2].

Цель настоящей работы состояла в изучении стабильности бета-лактамовых антибиотиков (6 соединений) в курином мясе при различных условиях хранения: при температурах +4, -20, -86 °C без повторной заморозки проб и при -20 °C с повторной заморозкой.

Подготовка и определение проб основывались на ГОСТах 34137 и 34533. Выделение веществ проводили с помощью жидкостной экстракции ацетонитрилом с последующей очисткой гексаном. Определение проводили методом ВЭЖХ-МС. Методика обеспечила хорошую воспроизводимость ( $s_r \leq 15\%$ ). Матричный эффект для различных веществ был в диапазоне 85-111%, а пределы определения составили 5 мкг/кг для ампициллина и 1 мкг/кг для остальных соединений.

По результатам исследования выяснено, что при хранении в условиях +4 °C содержания всех исследуемых соединений упали ниже предела обнаружения к 27 дню, для цефотаксима это время составило всего 3 дня. При условиях -20 °C к 80 дням концентрации уменьшаются в среднем до половины исходных, для -86 °C при том же времени хранения изменения концентрации незначительны, соответственно такие условия лучше подходят для выполнения требований ЕЭК.

**Литература**

1. Caneschi A. et al. The Use of Antibiotics and Antimicrobial Resistance in Veterinary Medicine, a Complex Phenomenon: A Narrative Review // Antibiotics. MDPI, 2023. Vol. 12, № 3.
2. Freitas A., Barbosa J., Ramos F. Determination of Amoxicillin Stability in Chicken Meat by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry // Food Anal Methods. 2012. Vol. 5, № 3. P. 471–479.



## Флуоресцентные и колориметрические «методы отпечатков пальцев» для распознавания образцов сыворотки крови

Устюжанин А.О.

Студент, 5 курс специалитета

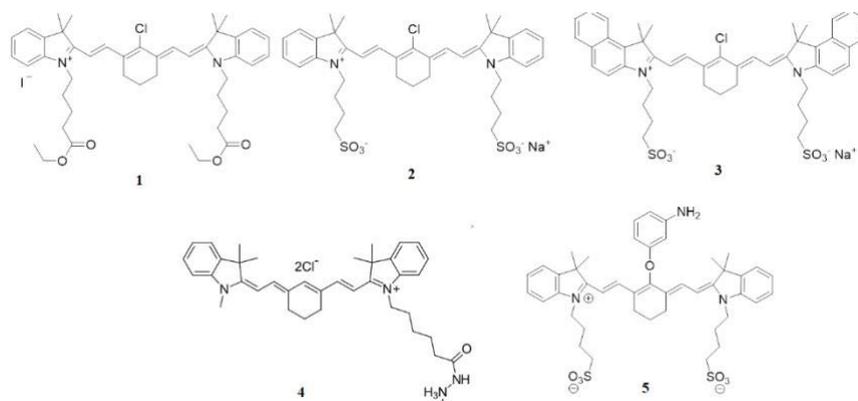
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [oust74sany@mail.ru](mailto:oust74sany@mail.ru)

Для распознавания и классификации сложных объектов, например, для проверки подлинности и качества продукции, применяют флуоресцентные и колориметрические методы «отпечатков пальцев».

Обычно сигналы оптических сенсорных элементов измеряют однократно, однако в последнее время получает распространение кинетический вариант метода «отпечатков пальцев» [1]. В этом варианте сигналы изменяются с течением времени, что позволяет получить больше входных данных, чем в статических методах, что позволяет распознавать объекты более правильно.

Мы использовали кинетический вариант метода «отпечатков пальцев» для распознавания образцов сывороток крови. Использовали два класса сывороток: больных раком пациентов (8 образцов) и здоровых доноров (6 образцов). Для каждого образца делали по 6 параллельных измерений. Изучили индикаторные реакции с участием красителей **1** – **5** (схема). В некоторые системы вводили окислитель, в других предполагали нуклеофильное замещение атома хлора красителя компонентами образца. Измеряли интенсивности флуоресценции и поглощения (отражения) реакционных смесей при различных временах протекания реакций (до 60 мин).



Структуры красителей **1** – **5**.

Наилучшую правильность распознавания показала система с красителем **1** без окислителя, которая составила 98% в случае обработки данных методом линейного дискриминантного анализа (ЛДА) и  $99.3 \pm 0.3$  % при использовании метода логистической регрессии. Высокая правильность достигнута также для системы с красителем **1** в присутствии  $H_2O_2$  – 95 % (при использовании ЛДА).

Таким образом, показана возможность использования флуоресцентных и колориметрических методов «отпечатков пальцев» для распознавания сывороток крови человека. Подобраны системы, позволяющие это делать с высокой правильностью.

### Литература

1. Pypin A.A.; Shik, A.V.; Stepanova, I.A.; Doroshenko, I.A.; Podrugina, T.A.; Beklemishev, M.K. A Reaction-Based Optical Fingerprinting Strategy for the Recognition of Fat-Soluble Samples: Discrimination of Motor Oils. *Sensors*, 2023, Vol. 23(18), 7682.



## Реализация алгоритма N-модальной проекции на латентные структуры для определения растворенного органического вещества флуоресцентным методом

*Ферубко А.О., Крылов И.Н.*

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*E-mail: ferubko1999@yandex.ru*

Нахождение в Мировом океане органического углерода в количестве порядка  $10^{12}$  тонн играет важную роль в глобальном биогеохимическом цикле углерода, оказывающем значительное влияние на климат и разнообразие живых организмов. В связи с этим изучение данного цикла является актуальной и важной научной задачей. Существенная часть органического углерода в водах представлена окрашенным растворенным органическим веществом (РОВ). Поскольку содержание РОВ в морской воде невелико, применение флуоресцентных методов представляется наиболее перспективным для их прямого определения. При этом использование флуоресценции возбуждение-испускание позволяет учитывать разнообразие РОВ, однако требует применения методов машинного обучения для проведения количественного анализа [1]. Классические методы, такие как метод главных компонент или проекция на латентные структуры, не позволяют учитывать трилинейную структуру данных спектров возбуждения-испускания, поэтому в данной работе была поставлена задача реализовать алгоритм N-модальной проекции на латентные структуры (N-PLS1) и применить его для количественного определения РОВ.

Алгоритм N-PLS1 с добавлением  $L_2$ -регуляризации по Тихонову был реализован с использованием Python 3 и опубликован в индексе пакетов PyPi [2, 3] под лицензией GPL-3.0. Для выбора количества компонентов модели (сингулярных векторов) использовали норму производной n-го порядка, чтобы избежать включения шума в модель и переобучения. В качестве предобработки, из всех спектров удаляли сигнал Рамановского и Рэлеевского рассеяния воды, и образовавшуюся область интерполировали при помощи монотонной кусочно-кубической интерполяции, потому что они не удовлетворяли условию трилинейности сигнала. Также проводили центрирование всех наборов данных. Для валидации модели применяли кросс-валидацию с решётчатым поиском [4] и многократным перемешиванием данных, что позволило добиться равномерного распределения значений в обучающем наборе. Оптимизацию модели проводили по коэффициенту регуляризации и числу компонент разложения.

С помощью разработанной модели содержание РОВ определяли как для синтетических и стандартизированных наборов данных «Fluorescence» и «Dorrit fluorescence data» с сайта Копенгагенской хеометрической группы, так и для набора образцов, имитирующего морские воды, для приготовления которых использовались различные по происхождению гуминовые вещества и аминокислоты. Для всех наборов данных RMSE/диапазон концентраций не превосходит 0.13, а коэффициент детерминации больше 0.7. Таким образом, показано, что предложенная модель позволяет проводить прямое определение РОВ в морских водах в условиях сильной вариабельности их спектров флуоресценции.

### Литература:

1. Smilde, A. Multi-Way Analysis with Applications in the Chemical Sciences. Multi-Way Analysis with Applications in the Chemical Sciences / A. Smilde, R. Bro, P. Geladi. – WILEY. – Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. – 369 p
2. <https://pypi.org/project/npls/>
3. <https://pypi.org/project/signal-noise/>
4. [https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.model\\_selection.GridSearchCV.html](https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.model_selection.GridSearchCV.html)



**Влияние влажности воздуха на отклик потенциометрических сенсоров на основе бис-каликс[4]аренсульфокислот в качестве твёрдого электролита****Фрейман В.М., Фрейман А.С., Князева А.А.**

Аспирант 4 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)

Настоящая работа направлена на изучение свойств потенциометрических газовых сенсоров на водород, имеющих следующий состав: РЭ | ТЭл | ЭС, где РЭ – рабочий электрод на основе платины, ТЭл твёрдый электролит, ЭС – электрод сравнения – PbO<sub>2</sub> [1]. В качестве ТЭл использовались: аммонийная соль фосфорновольфрамовой кислоты (АСФВК), каликс[4]аренсульфокислота (СК4) [1] и бис-каликс[4]аренсульфокислоты с различной длиной алкиленового мостика (бис-СК4-С(N), N = 2, 3, 4) [2]. Целью работы было сравнение отклика сенсоров на водород с различным составом ТЭл при различной влажности воздуха. Результаты показали, что, в основном, в более сухом воздухе (RH = 10-15 %) сенсоры имеют больший коэффициент чувствительности (К) и меньшее время реагирования (t<sub>90</sub> - время, за которое Е<sub>рц.</sub> сенсора станет равным 90% от Е<sub>кон.</sub> при заданной концентрации определяемого газа) при реакции сенсоров на водород (табл. 1) по сравнению с воздухом имеющим относительную влажность 32-35%.

Таблица 1. Сравнение отклика сенсоров на водород в зависимости от влажности воздуха

	RH = 32-35% [3]		RH = 10-15 %	
	К, мВ/дек.	t <sub>90</sub> , мин. при 0.2 об. % H <sub>2</sub>	К, мВ/дек.	t <sub>90</sub> , мин. при 0.2 об. % H <sub>2</sub>
СК4	57±15	2.1	181±10	0.6
АСФВК	89±8	2.9	132±12	0.6
бис-СК4-С(2)	101±4	2.2	108±10	1.9
бис-СК4-С(3)	174±10	15.2	143±5	8.3
бис-СК4-С(4)	151±15	10.6	141±15	3.8

**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]АРЕНСУЛЬФОКИСЛОТ // 16-ое Международное Сопещение «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела», Устный доклад, Черноголовка, 27.06.22 - 03.07.22.
3. Фрейман В.М., Фрейман А.С., Князева А.А., Мамонтов М.А., Винюков А.В. Использование бис-каликс[4]аренсульфокислот в качестве твёрдого электролита для потенциометрических сенсоров на водород // Тезисы докладов XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», 17-21 сентября 2023 г., г. Екатеринбург.





**Разработка нового подхода к оценке комплексных нарушений метаболизма больных с онкопатологиями мочеполовой системы с использованием метода жидкостной хроматографии-масс-спектрометрии**

**Фролова А.В., Родин И.А.**

*Аспирант 3 года обучения*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

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

Злокачественные опухоли мочеполовой системы остаются одной из наиболее важных проблем в структуре онкологических заболеваний. Высокий уровень смертности от такого рода патологий также обусловлен поздним выявлением недугов. Заболевание на начальных стадиях протекает в основном бессимптомно, либо со схожей с другими заболеваниями мочевыделительной системы симптоматикой. Рак мочевого пузыря (РМП) является одним из самых широко распространенных онкоурологических заболеваний во всем мире, характеризуется высокой онкоспецифической смертностью и высокой стоимостью лечения. Традиционными методами диагностики РМП являются инвазивная цистоскопия («золотой стандарт») и цитологическая диагностика (стандарт неинвазивных исследований). Первый способ характеризуется болезненностью для пациентов, вероятностью инфекционных осложнений. Цитологическое исследование, в свою очередь, характеризуется низкой чувствительностью для некоторых типов опухолей, а достоверность результатов существенно зависит от опыта и квалификации врача. Обнаружение неинвазивного, высокочувствительного и специфического маркера крайне необходимо для улучшения контроля и качества жизни пациентов с РМП, а также для дополнения современных клинических методов.

Метаболомные исследования, проводимые с использованием современных методов анализа, таких как спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия) или гибридных методов газовой или высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ/МС или ВЭЖХ/МС), позволяют выявить эндогенные метаболиты, накопление которых инициирует и/или поддерживает рост и метастазирование опухоли. В отношении обнаружения патогномичного для РМП маркера метаболомное исследование биологических жидкостей, в частности, мочи является мощным подходом ввиду её прямого контакта со злокачественными новообразованиями и обогащения конечными продуктами клеточных процессов.

На данный момент в научной литературе присутствует большое количество публикаций, посвященных определению маркеров опухолей мочеполовой системы. Получение метаболомных профилей групп людей с онкопатологиями мочеполовой системы и здоровых пациентов методами ВЭЖХ-МС, ЯМР-спектроскопией позволяет отразить изменения в составе биологических жидкостей и дополнить уже существующие исследования комплексным обнаружением онкомаркеров в сыворотке, плазме и/или моче, что способствовало бы точной диагностике заболевания.

В данной работе рассматривается подбор условий проведения пробоподготовки для разных биологических жидкостей с последующим ненаправленным профилированием.

Целью работы являлся выбор условий для получения наиболее информативных метаболомных профилей пациентов, больных раком, и здоровых людей для обнаружения различий и оценки комплексных изменений метаболизма. Получение метаболомов осуществлялось посредством анализа образцов сыворотки, плазмы и мочи нескольких групп испытуемых с использованием метода ВЭЖХ-МС высокого разрешения. Исследовалось влияние условий хроматографического разделения и МС-детектирования на воспроизводимость и информативность метаболомных профилей.

Полученные в ходе ВЭЖХ-МС анализа результаты могут быть применимы в дальнейшем при поиске высокоспецифичного онкомаркера, а также в перспективе для разделения пациентов на группы с целью подбора более корректного алгоритма лечения.





## Исследование масс-спектральных характеристик амидинфосфатов жидкостной хромато-масс-спектрометрией высокого разрешения|

*Цыба М.С., Вокуев М.Ф., Родин И.А.*

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [mikhail.tsyba@chemistry.msu.ru](mailto:mikhail.tsyba@chemistry.msu.ru)*

Амидинфосфаты являются широким классом биогенных и созданных рукотворно соединений. Они представляют собой низкомолекулярные органические соединения, содержащие в своей структуре амидиновую группу, связанную с фосфорной кислотой или её органическими производными. Биогенные амидинфосфаты являются энергетическим буфером мышц, выполняя роль высокоэнергетичного аналога АТФ. Искусственно синтезированные фосфатамидины могут быть подвергнуты фторированию по фосфатной группе, что делает их потенциальными прекурсорами для синтеза боевых отравляющих веществ нервно-паралитического действия. За счёт низкой энергии диссоциации связи фосфор-фтор, подобные соединения способны связываться с серином в активном центре ацетилхолинэстеразы, осуществляющей расщепление нейромедиатора ацетилхолина[1]. В организме человека и в природных объектах маркерами данных соединений могут служить продукты их гидролиза — соответствующие амидинфосфаты и амидины. В 2018-ом году ряд фтор-производных фосфатамидинов был включён в список 1 запрещённых соединений конвенции ОЗХО, поэтому их производство, хранение, транспортировка и применение строжайшим образом запрещены. В последние годы наблюдается тенденция к учащению случаев нарушения конвенции, поэтому разработка высокочувствительных подходов к обнаружению маркеров применения или производства приобретает особую значимость.

Целью данной работы являлась разработка новых способов обнаружения и определения маркеров применения или разработки некоторых соединений, внесённых в список 1 КЗХО: N-(N,N-диэтилацетамидино)-метилфторфосфоната (ДЭАМФ), N-(N,N-диэтилацетамидино)-O-этилфторфосфата (ДЭАОЭФ) в водных образцах вод и почве.

В рамках работы разработаны подходы для определения продуктов гидролиза ДЭАМФ и ДЭАОЭФ в воде и почве в режиме жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией.

### Литература

1. Лошадкин Н.А., Курляндский Б.А., Беженарь Г.В., Дарьина Л.В. Военная токсикология. Медицина, 2006. 9-20 с.



**Разработка подходов к выделению фенольных соединений из подсолнечного шрота****Чибунина М.М., Вершинина Ю.С., Веселова И.А.**

Студент, 3 курс

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

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

Подсолнечный шрот – ценный вторичный продукт переработки семян подсолнечника. Он содержит около 40% белка, близкого по аминокислотному составу к белку животного происхождения. Однако применение такого белка в рационе человека все еще ограничено из-за содержания в нем фенольных соединений (1-4%), в частности, хлорогеновой кислоты, которая окисляется при термической обработке и связывается с молекулами белка. В результате конечный продукт приобретает темно-зелёный цвет и горьковатый вкус, а также снижается его усвояемость [1]. В то же время фенольные соединения представляют интерес для многих отраслей промышленности, например, фармацевтической или косметической [2]. Преобразование побочных продуктов агропромышленного комплекса в продукты более высокого качества способствует повышению устойчивости производств в данной отрасли и переходу к модели безотходной экономики.

В связи с этим целью работы является выбор наиболее эффективных способов выделения фенольных соединений из подсолнечного шрота без потери качества белка, а также разработка подходов к их определению.

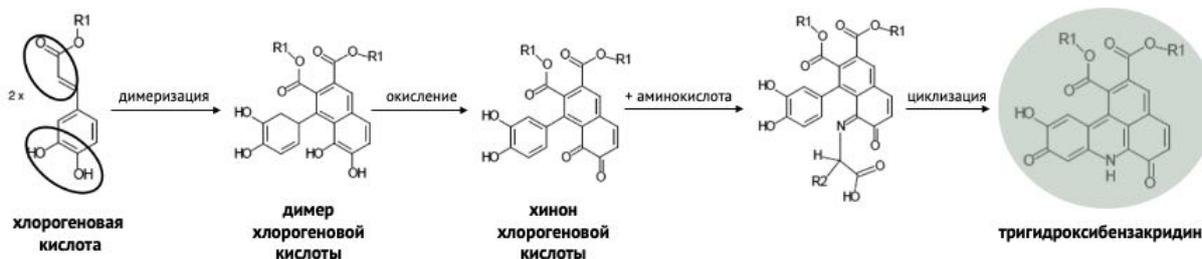


Рис. 1. Схема окисления хлорогеновой кислоты

Фенольные соединения из подсолнечного шрота экстрагировали водой и 20%, 50% и 80% этанолом, поскольку он является безопасным растворителем для применения в пищевой промышленности. Определение фенольных соединений проводили в образцах после экстракции в течение 5 мин, 15 мин и 30 мин, их центрифугирования и отделения осадка.

Для определения общего содержания фенольных соединений в полученных экстрактах использовали спектрофотометрический метод Фолина-Чокальтеу. Наибольшее содержание фенольных соединений наблюдали в образце, полученном экстракцией 50% этанолом в течение 30 мин, оно составило  $3,57 \pm 0,01\%$ .

Для подтверждения полученных результатов определили содержание основного фенольного соединения подсолнечного шрота – хлорогеновой кислоты – методом ВЭЖХ с УФ-детектированием. Полученные результаты подтвердили, что наиболее эффективным растворителем для перевода фенольных соединений из подсолнечного шрота в раствор является 50% этанол. При этом содержание хлорогеновой кислоты в полученном экстракте составило  $3,6 \pm 0,3\%$ , что согласуется с результатами спектрофотометрического анализа и составляет почти 100% от всех фенольных соединений.

**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 // *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2016. Vol. 15, № 5. P. 829–843.
2. Costa, A.S.G., Alves, R.C. Nutritional, chemical and antioxidant/pro-oxidant profiles of silverskin, a coffee roasting by-product // *Food Chemistry.* 2018. Vol. 267. P. 28–35.



## Многомерные методы для определения глинозема в криолитах методом ЛИЭС

*Чиликин Б.С.*

*Студент, 3 курс специалитета*

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

*E-mail: [qe92@yandex.ru](mailto:qe92@yandex.ru)*

Проблема экспрессного контроля содержания оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) в электролизере при различном криолитовом отношении является актуальной задачей, необходимой для процесса промышленного получения алюминия. Методы определения общего содержания кислорода, основанные на сжигании, не являются экспрессными. Нередко наблюдаются существенные систематические погрешности при определении глинозема в пробах экспрессными методами. Для решения подобных задач в последние годы появились портативные приборы для лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (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. Недавно 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 проще проводить определение глинозема без инертного газа. В этом случае, серьезной проблемой эмиссионного атомного анализа и, в частности, ЛИЭС является наличие спектральных помех мешающих элементов, влияние кислорода воздуха на результаты анализа, а также влияние фазового состава, что не позволяет достичь необходимой правильности анализа. Обычно для решения проблемы влияния многих факторов (в том числе неизвестных) на результаты спектрального анализа, применяют многомерные методы обработки спектральных данных (например, МГК), в том числе и в ЛИЭС. Поэтому цель работы - оценка возможности экспресс определения глинозема в образцах криолитов с использованием многомерной регрессии на латентные структуры (PLS) для количественного анализа с помощью ЛИЭС.

Для увеличения избирательности определения глинозёма и увеличения чувствительности предложено использовать молекулярную эмиссию двухатомных молекул  $AlO$  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 измерительной системы и позволяют проводить измерения на воздухе. Для построения многомерных градуировок предложено использовать интервал (около 10 нм) длин волн вблизи 488 нм, в котором располагается полоса 0-0 зеленой системы  $AlO$ . Два набора образцов криолитов отличались методикой синтеза и составом внесенных добавок, например калия. Обучение производилось на большем и наиболее вариабельном из них, второй, соответственно был принят тестовым. При регрессии на латентных структурах важным фактором является выбор количества компонент регрессии. Решение принимается на основе объясненной дисперсии (explained variance) и корня среднеквадратичного отклонения калибровочных данных (RMSEC).

Для проверки правильности многомерной модели использовали метод leave one out кросс-валидации. Проведено сравнение результатов PLS регрессии с результатами одномерной классической регрессии (определение по градуировочному графику) и регрессии методом случайного леса. Показано, что использование молекулярной эмиссии в сочетании с PLS позволяет определять содержание глинозёма. Оценка правильности модели и правильности предсказания производилась по соответствующим корням среднеквадратичных отклонений, RMSEC, RMSECV, RMSEP. Значения этих величин варьируются в пределах единиц-десятых долей % содержания  $Al_2O_3$ .





**Качественный анализ летучих соединений цветков лаванды методом  
ТД-ГХ-МС при их пассивной сорбции на монолитных сорбционных материалах  
БНК-SiC**

**Чичканова Е.С.**

*Студент, 3 курс специалитета*

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

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

Эфирные масла представляют собой смеси летучих органических веществ, вырабатываемых эфиромасличными растениями и обладают характерным запахом, используются для замены синтетических антиоксидантов и противомикробных средств в фитотерапии. Одним из самых популярных и безопасных ароматических масел с цветочным ароматом является масло лаванды. При исследовании химического состава ароматических частей растения обычно предварительно получают экстракт, который напрямую вводят в хроматографическую систему. Однако, экстрагироваться могут не те вещества, которые составляют аромат лаванды при комнатной температуре и целесообразно использовать метод пассивной сорбции легколетучих веществ с их последующей термодесорбцией и определением методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Одним из ключевых вопросов здесь является выбор подходящего сорбционного материала.

Недавно нами синтезирован и впервые использован для аналитических целей композиционный монолитный материал на основе бутадиен-нитрильного каучука и карбида кремния [1].

Показано, что этот материал улавливает практически весь спектр органических соединений и не уступает Tenax TA по эффективности сорбции/десорбции и превосходит Tenax TA по термостабильности. Хроматограммы компонентов лаванды, полученные методом пассивной сорбции на Tenax TA и композите BNR-SiC, весьма схожи и содержат 33 и 39 пиков соответственно. На полученных хроматограммах были идентифицированы такие классы соединений, как моно- и сесквитерпены, их оксигенированные производные, терпеновые спирты, ароматические углеводороды, гетероциклические соединения, фенолы, глицериды, жирные кислоты. Всего было идентифицировано (совпадение по Match Factors более 700 и индексам удерживания) 37 соединений, некоторые из них – впервые.

Такой подход к пассивной сорбции на сорбенте BNR-SiC с последующим термическим десорбционным ГХ/МС анализом отпечатков пальцев может помочь приблизительно оценить композиционное разнообразие/близость для различных мультитравяных образцов, содержащих несколько групп летучих терпеновых соединений.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование», приобретенного МГУ по программе обновления приборной базы в рамках национального проекта «Наука» и в рамках Программы развития МГУ.*

**Литература**

1. Маркова Е.С., Фурман А.Н., Шехтман С.П., Пирогов А.В., Попик М.В., Шпигун О.А., Степашкин А.А. Пассивная сорбция ароматических веществ на композиционном материале из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука и сравнение хроматографических профилей банановых конфет, свежих бананов и ароматизатора "Банан". // Журнал аналитической химии., 2023. Т.78. № 1. С. 48-54.





**Темпоральный подход к исследованию вольтамперометрического поведения многокомпонентных смесей и их распознаванию по методу главных компонент**

**Шарипова Л.Д.<sup>1</sup>, Гареев И.А.<sup>1</sup>, Максютова Э.И.<sup>2</sup>**

*Аспирант, 2 год обучения*

<sup>1</sup>*Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия*

<sup>2</sup>*АО УАП «Гидравлика»*

*E-mail: [liliyadamirovna98@mail.ru](mailto:liliyadamirovna98@mail.ru)*

Современные подходы к конструированию мультисенсорных систем (МСС) с целью распознаванию многокомпонентных смесей позволяют анализировать различные по природе жидкости как органической, так и неорганической природы в широком диапазоне концентрации химических компонентов.

Развитие методов многокомпонентного анализа с использованием МСС направлено:

- на создание датчиков контроля микрокомпонентов в составе сложных жидкостей,
- распознавание непараметрических свойств объектов (вкуса, запаха) не только пищевых продуктов, но и лекарственных препаратов;
- экспресс-оценку степени загрязненности/чистоты многокомпонентных растворов, в том числе органических растворителей и др.

Не полностью решенными проблемами при этом остаются: недостаточная чувствительность и специфичность распознавания объектов, отличающихся между собой на наноуровне как по химическому строению (например, распознавание энантиомеров), так и по концентрации (например, распознавание суперэкоотоксикантов, вирусов, следов веществ в составе макрообъектов). Важно подчеркнуть, что востребованность в МСС возникла в результате спроса на экспрессные датчики, позволяющие заменить сложные дорогостоящие аналитические приборы с целью on-line анализа и/или исследования в полевых условиях, а также в быту [1].

На наш взгляд, мультисенсорный подход для решения указанных проблем имеет большие шансы на успех в сочетании с авторским – темпоральным подходом к извлечению полезной химической информации из массива вольтамперометрических данных. Вольтамперометрия представляет широкий интерес исследователя ввиду возможности использования меньшего количества сенсоров и миниатюризации приборной базы. Объем экспериментальных данных при этом увеличивается за счет включения всей области потенциалов, при которых токи регистрируются в темпоральном режиме (сотни и тысячи циклов окисления/восстановления). Это позволяет накопить во времени в базе данных малые по значению сигналы, ответственные за содержание микрокомпонентов исследуемых объектов и повысить точность их определения.

В работе на примере исследования вольтамперометрического поведения различных сортов яблок показаны преимущества темпорального способа регистрации и обработки массива амперометрических данных для целей факторного анализа схожести и различия между сортами яблок и для распознавания их по методу главных компонент (МГК) [2]. Суть метода темпорального структурирования заключается в расчете МГК-модели отдельно для каждого сорта яблока по данным транспонированной матрицы: столбцы – вольтамперограммы, строки – временные ряды токов. В результате МГК-моделирования каждая главная компонента вычисляется последовательно в направлении максимальной дисперсии точек для макротоков, затем для микро- и нанотоков. Показано, что темпоральное структурирование позволяет разделить исходную вольтамперограмму на парциальные вольтамперограммы по процессам, в которых с той или иной долей дисперсии токов участвуют макрокомпоненты, микрокомпоненты или следы веществ.

#### **Литература**

1. Winquist, F. An electronic tongue based on voltammetry / F. Winquist, P. Wide, L. Lundstrom // Anal. Chim. Acta. 1997. V. 357. P. 21-26.
2. Эсбенсен, К. Анализ многомерных данных. Избранные главы / Пер. с англ. С. В. Кучерявского / под ред. О. Е. Родионовой. – Казань: Изд-во КазГАСУ. 2008. 158 с.





## Аналитические возможности метода ЭТААС с источником непрерывного спектра при определении редкоземельных элементов

Шевченко А.С.<sup>1,2</sup>, Доронина М.С.<sup>1</sup>, Барановская В.Б.<sup>1</sup>

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [ann91102@gmail.com](mailto:ann91102@gmail.com)

Атомно-абсорбционный анализ (атомно-абсорбционная спектрометрия – ААС) – инструментальный метод количественного определения элементного состава веществ по атомным спектрам поглощения [1].

Метод ААС является распространенным, доступным, чувствительным, но в классическом аппаратном исполнении моноэлементным. Появление современного поколения АА спектрометров с источником непрерывного спектра вместо одноэлементных ламп полого катода открыло новые перспективы и возможности применения. Анализ стал мультиэлементным, более экспрессным и экономичным; появилась возможность одновременной регистрации сигнала атомного поглощения и фона, расширился динамический диапазон градуировочных графиков.

С помощью атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией и источником непрерывного спектра (ЭТААС-ИНС) могут быть определены редкоземельные элементы (РЗЭ) в различных объектах. Однако определение РЗЭ методом ЭТААС-ИНС имеет свои сложности. РЗЭ относятся к трудноатомизируемым элементам, поэтому для их атомизации нужна более высокая температура и скорость нагрева; при высоких температурах РЗЭ связываются в стабильные карбиды, что препятствует поступлению элементов в газовую фазу атомизатора и затрудняет их атомизацию; такие элементы обнаруживают высокий «эффект памяти». Также могут возникать фоновые эффекты, вызванные другими компонентами образца, необходимо проводить коррекцию этих эффектов для получения точных результатов анализа. Большинство вышеперечисленных проблем может быть решено с помощью подбора оптимальных условий анализа и использования модификаторов. В работе исследованы и выбраны условия атомно-абсорбционного анализа, такие как: аналитические линии, температура пиролиза и температура атомизации. Оценено влияние модификаторов матрицы ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , ЭДТА) на интенсивность линий РЗЭ. Рассчитаны пределы обнаружения некоторых РЗЭ. На модельных растворах показана возможность определения РЗЭ методом ЭТААС-ИНС на российском оборудовании Гранд-ААС фирмы ВМК-Оптоэлектроника.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180-П).

### Литература

1. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.





## Контроль загрязнителей в природной воде методом отпечатков пальцев на основе индикаторной реакции

Шик А.В., Беклемишев М.К.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: [shik.1966@mail.ru](mailto:shik.1966@mail.ru)

Методы отпечатков пальцев основаны на получении многомерных данных с их последующей хемометрической обработкой. Такие методы широко используют для распознавания, классификации и определения аналитов различной природы. Новая тенденция в методе отпечатков пальцев заключается в использовании кинетического фактора для получения большего объема информации об объекте. В таком варианте метода скорость реакции (сигнал) зависит от природы как флуорофора, так и аналита. Метод может служить основой простых и недорогих методик контроля загрязнения воды с возможностью применения в полевых условиях.

В данной работе мы применили подход, основанный на реакциях окисления карбоцианиновых красителей для распознавания чистых и искусственно загрязнённых образцов природной воды. В качестве модельных загрязнителей выбраны водорастворимые фракции (ВРФ) моторного масла и ионы  $Fe^{2+}$ , вводимые в виде соли Мора. Образцы чистых или загрязнённых вод вводили в реакционную смесь, содержащую карбоцианиновый краситель, буфер и окислитель, в 96-луночных планшетах. Светопоглощение и флуоресценцию в видимой и ближней ИК-области спектра регистрировали каждые несколько минут. Полученные интенсивности обрабатывали методом линейного дискриминантного анализа.

С помощью предложенного подхода удалось распознать 11 проб природной воды пяти классов (водопроводная, родниковая, колодезная, из скважины, из пруда; рис. 1,а). Кроме того, методика позволяет отличить чистую природную воду от загрязнённой моторным маслом (рис. 1,б). Показана возможность распознавания вод, содержащих водорастворимую фракцию моторного масла разной степени разбавления – до 1:36. С помощью тех же индикаторных реакций оценено содержание ионов  $Fe^{2+}$  в различных типах природной воды. Предел обнаружения составил 0.03 мг/л.

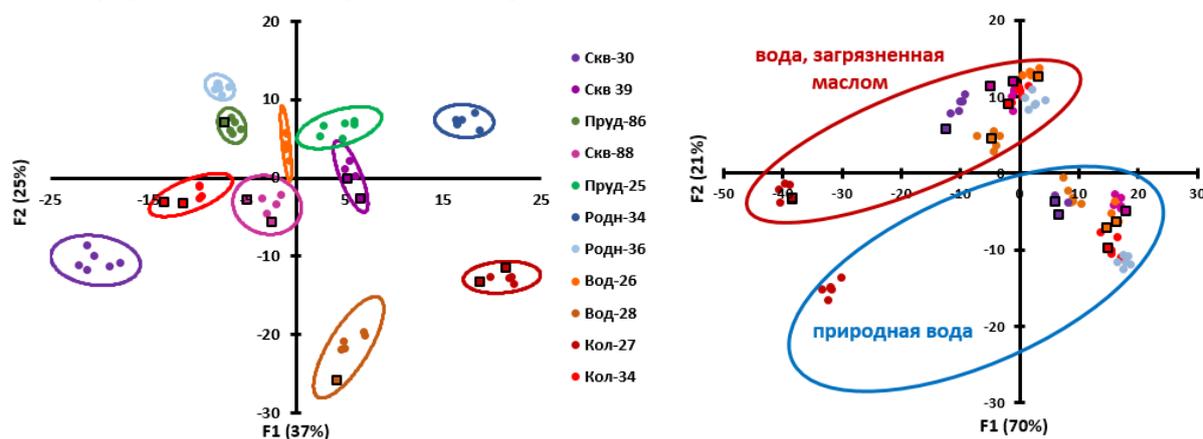


Рис. 1. (а) График счетов линейного дискриминантного анализа для 11 образцов природной воды; (б) график счетов линейного дискриминантного анализа для чистой природной воды и воды, загрязненной маслом

Исследование проводилось при поддержке РНФ (проект № 20-13-00330-П).



**Экстракционное извлечение соединений серы в миниканалах****Шнайдер М.Э., Яковлев Д.А., Катасонова О.Н.***младший научный сотрудник**Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия**E-mail: [maria.schneib@gmail.com](mailto:maria.schneib@gmail.com)*

Микро- и миниканалы в жидкостно-жидкостной экстракции в последние десятилетия вызывают активный интерес благодаря ряду преимуществ, к которым относятся интенсификация процесса массообмена вследствие увеличения соотношения поверхности к объему, уменьшения пути диффузии молекул, что в свою очередь приводит к сокращению необходимого времени контакта фаз, а также безопасность, низкое энергопотребление.

С 2017 года микро- и миниканалы рассматриваются для создания альтернативной технологии очистки светлых фракций нефтяного сырья от соединений серы в соответствии с национальными стандартами качества нефтепродуктов. Соединения серы являются нежелательными компонентами в нефтяном сырье, поскольку представляют не только экологическую угрозу, но и наносят вред перерабатываемому оборудованию, катализаторам, трубопроводам, системам хранения и т.д. Применение миниатюрных устройств также будет представлять интерес для аналитической химии: анализ индивидуальных ароматических соединений серы в ряде нефтепродуктов в настоящий момент осложнен наличием полициклических ароматических углеводородов и ограниченной селективностью используемых детекторов. Определение соединений серы, как правило, проводят после их предварительного выделения из нефтяного сырья.

В настоящей работе извлечение соединений серы из вакуумного газойля проводили в тефлоновых миниканалах различного диаметра двумя экстрагентами: н-метилпирролидоном и диметилформамидом. Показано, что эффективность экстракции ароматических соединений серы из вакуумного газойля зависит от скорости потока, диаметра и длины канала, объемного соотношения двух фаз, физико-химических свойств экстрагентов. Построены детальные карты конфигурации потоков для каждого диаметра канала и экстрагента в зависимости от скорости потока, поскольку гидродинамика в многофазных миниреакторах значительно влияет на эффективность массообмена. Наиболее оптимальными моделями потоков для экстракции являются поток Тейлора (снарядный) и смешанный - снарядно-капельный, в которых массообмен определяется не только диффузией, но и конвекцией внутри отдельных сегментов. При данных конфигурациях потока до 50% соединений серы были выделены из вакуумного газойля за 25-50 секунд, что в 24-48 раз уменьшает время контакта фаз, необходимое для установления экстракционного равновесия при проведении процесса в традиционном режиме (шейкер, магнитная мешалка). При переходе к стержневому режиму для канала с диаметром менее 0.5 мм падение в эффективности экстракции составляет всего 5% при времени контакта фаз 5 секунд. В канале с диаметром 2 мм разность в степенях извлечения соединений серы составила более 15%. Проведение многостадийной экстракции в миниканале позволило извлечь до 75% ароматических соединений серы из вакуумного газойля в течение нескольких минут.

Таким образом, миниканалы могут быть в дальнейшем успешно использованы для экспрессного выделения ароматических соединений серы из нефтяного сырья.





## Потенциметрические мультисенсорные измерения без использования электрода сравнения

Юськина Е.А.<sup>1</sup>, Лютин И.К.<sup>1</sup>, Халатов А.Н.<sup>2</sup>, Панчук В.В.<sup>1,3</sup>, Кирсанов Д.О.<sup>1</sup>

Студент, 2 курса магистратуры

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

<sup>2</sup>Политехнический колледж городского хозяйства, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

Мультисенсорные системы на основе электрохимических сенсоров находят широкое применение для решения аналитических задач во многих областях, таких как: пищевая промышленность, мониторинг состояния окружающей среды, биомедицинские исследования и контроль технологических процессов. Для ряда приложений необходима миниатюризация сенсорных массивов, которой препятствует использование в измерениях электродов сравнения (ЭС). Классическая конструкция электрода сравнения достаточно громоздка, а также содержит внутренний раствор, что создает определенные ограничения при их использовании для анализа реальных объектов.

Нами предложен вариант реализации измерений без электрода сравнения для потенциметрических мультисенсорных систем - для этого массив сенсоров работает в режиме перекрестных потенциалов, где каждый электрод по очереди становится псевдо-электродом сравнения, а полученные данные обрабатываются с помощью методов хемометрики [1]. Такой вариант измерений обладает теми же достоинствами, что и метод прямой потенциометрии: простотой, низкой стоимостью, относительно небольшим временем отклика. Несмотря на то, что все электроды массива меняют свой потенциал при смене состава раствора, эти изменения могут быть источником полезной информации при использовании массива сенсоров с последующей обработкой многомерных данных, позволяющей проводить количественный анализ различных аналитов в сложных по составу средах [1].

К настоящему времени уже было показано, что использование мультисенсорных систем в режиме перекрестных потенциалов позволяет проводить количественный анализ компонентов в сложных модельных смесях, имитирующих состав сред для переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ). Была изготовлена мультисенсорная система, состоящая из 13 перекрестно-чувствительных электродов с пластифицированными мембранными. Целевыми аналитами были  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ , поскольку их индивидуальное количественное определение в сложных средах является важной аналитической задачей. Измерения проводились в фоновом растворе, состоящем из: Ва 1.5 г/л, Sr 1 г/л, Cs 2.5 г/л, Мо 0.1 г/л, La 0.2 г/л, Gd 0.5 г/л. Так, коэффициент детерминации полученной PLS модели для количественного определения содержания  $\text{Sm}^{3+}$  в тройной смеси составил 0.99 и 0.87 для калибровки и проверки, соответственно, что показывает перспективы для определения лантанидов в подобных сложных многокомпонентных смесях без электрода сравнения.

В докладе будут представлены наши последние результаты по количественному определению лантанидов в растворах сложного состава.

### Литература

1. Belugina R., Puchkova E., Yuskina E., Khalatov A., Podberezskiy V., Savinov S., Legin A., Panchuk V., Kirsanov D. Getting rid of reference electrode in potentiometric multisensor measurements // Sens. Actuators B. 2023. Vol. 393. Article. 134269.





## ПОДСЕКЦИЯ

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### Рассматривает работы по следующим направлениям:

- новые стратегии синтеза полимеров с заданными свойствами и их химическая модификация,
- функциональные полимерные материалы: пленки, 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,
- полимеры и окружающая среда: использование принципов «зелёной химии» при получении полимеров и создании полимерных материалов; проблемы эксплуатации полимеров, в том числе связанные с накоплением микропластика в окружающей среде.

### 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

Мелик-Нубаров Николай Сергеевич, д.х.н., в.н.с.

Жирнов Артем Евгеньевич, к.х.н., доц.

Кожунова Елена Юрьевна, к.ф.-м.н., доц.

Сыбачин Андрей Владимирович, к.х.н., доц.

Ужинова Любовь Дмитриевна, к.х.н., доц.

Чернов Игорь Валентинович, к.х.н., асс.

Ефимов Александр Валерьевич, к.х.н., с.н.с.

Панова Татьяна Викторовна, к.х.н., н.с.

Беканова Марианна Зауровна, к.х.н., м.н.с.

Баленко Николай Витальевич, к.х.н., инж.



### Синтез ряда полидиметилсилоксанов с различным соотношением диметилсилильных и метилвинилсилильных звеньев

Алексеева Л.А.<sup>1</sup>, Миняйло Е.О.<sup>2,3</sup>, Зубова В.Ю.<sup>1,2</sup>, Анисимов А.А.<sup>1,2,3</sup>, Музафаров А.М.<sup>2,4</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО Московский физико-технический институт, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО Тульский Государственный Педагогический Университет им. Л. Н. Толстого, Тула, Россия

<sup>4</sup>ФГБУ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия

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

Полидиметилсилоксаны (ПДМС) и их производные находят широкое применение в различных областях техники: электроника, машиностроение, строительство и т.д. Введение в структуру ПДМС различных функциональных групп дает возможность регулировать свойства данных полимеров и открывать перспективы в разработке новых материалов с улучшенными техническими характеристиками и эксплуатационными свойствами.

В данной работе представлен синтез ряда полидиметилсилоксанов с различным соотношением диметилсилильных и метилвинилсилильных звеньев (1/13; 1/26; 1/52; 1/104), полученных реакцией катионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана (D4) и 1,3,5,7-тетравинил-1,3,5,7-тетраметилциклотетрасилоксана (vin-D4) с использованием гексаметилдисилоксана (ГМДС) в качестве ограничителя роста цепи и сульфокатионитной смолы (СКС) в качестве инициатора. Реакции проводили в течение 8 часов при температуре 80 °С. Полноту протекания реакций контролировали методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Целевой продукт выделяли методом грубого переосаждения в системе «толуол-этанол».

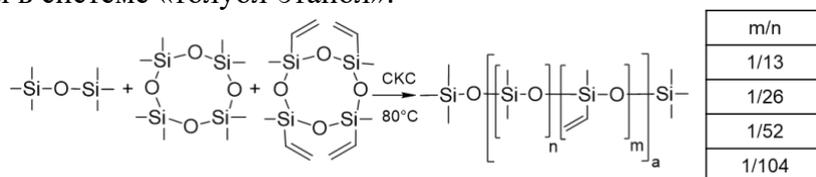


Рис. 1. Схема получения распределенных ПДМС

Структура полимеров была подтверждена методом <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии, молекулярно-массовые характеристики (ММХ) определяли с помощью метода ГПХ.

Для дальнейшей модификации полимеров был синтезирован гибкий силоксановый спейсер, содержащий полиэдрические карборановые фрагменты.

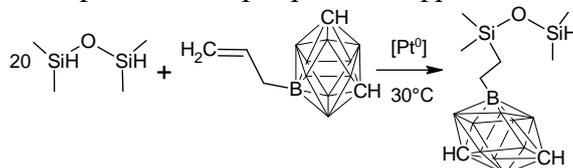


Рис. 2. Схема получения карборансодержащего спейсера

В будущем исследование направлено на изучение физико-химических свойств поликарборасилоксанов методами ТГА, ДСК и реометрии, а также сравнение данных свойств двух разных типов поликарборасилоксанов, отличающихся структурой спейсера между силоксановыми и карборанильными составляющими [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-10178).

#### Литература

1. Minyaylo E.O., Zubova V.Y., Zaitsev A.V., Ol'shevskaya V.A., Nikiforova G.G., Buzin M.I., Anisimov A.A., Muzafarov A.M. Studies on the effect of polyhedral carboranes on the physicochemical properties of polycarboranosiloxanes // Polym. Chem. 2023. Vol. 14. P. 1514-1525.

## О связи упругих свойств и пористости керогенов по данным атомистического моделирования

Алексеева М.С.<sup>1,2</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт,

Физтех-школа физики и исследований им. Ландау, Москва, Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур РАН,

Москва, Россия

E-mail: [alekseeva.ms@phystech.edu](mailto:alekseeva.ms@phystech.edu)

Исследование керогенов, основной органической составляющей сланца, представляет большой интерес, как для научного сообщества, так и для нефтегазовой отрасли. Кероген, главный компонент органического вещества, имеет сложную химическую структуру. Кроме того, свойства керогена определяются его составом и процессом созревания. Экспериментально свойства керогена сложно измерить. Создание молекулярной модели керогена и расчет различных процессов способствует разработке нетрадиционных энергетических ресурсов. В последнее десятилетие появилось немало вычислительных работ в этой области, что обусловлено развитием суперкомпьютерных ресурсов.

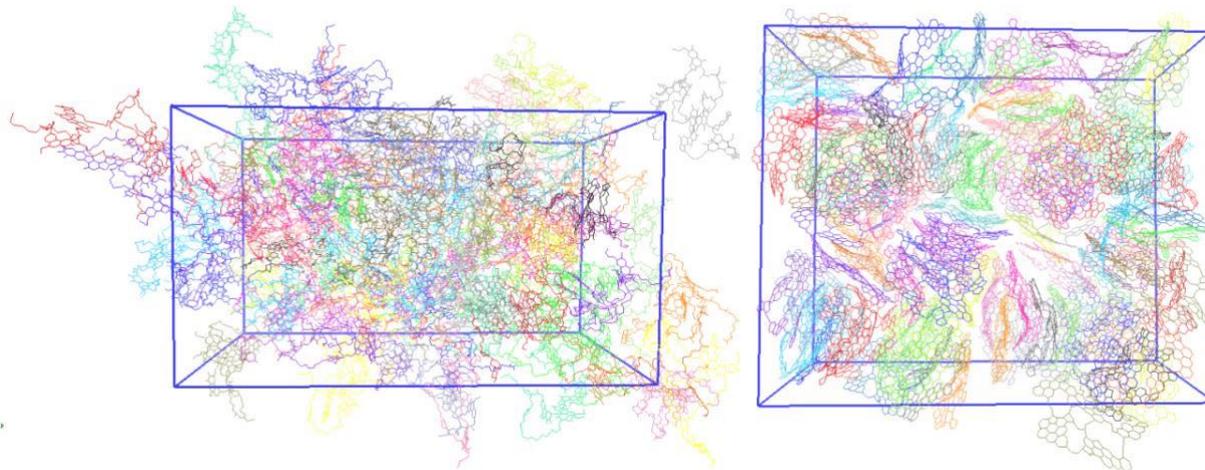


Рис. 1. Вычислительные ячейки керогенов типа I-A и II-D, для которых проведены расчеты модулей упругости и пористости

В данной работе проводится атомистическое моделирование керогенов, а также исследуются различные упругие свойства незрелых (I-A) и перегретых (II-D) керогенов, в частности объемный модуль упругости, модуль Юнга и коэффициент Пуассона. Рассматривается взаимосвязь этих параметров с плотностью и пористостью структуры. Полученные результаты лежат в экспериментальном диапазоне значений, а также сравниваются с последними работами по моделированию в этой области [1].

*Настоящая работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (соглашение 075-02-2021- 1316 от 30.09.2021).*

### Литература

1. Kashinath A., Szulczewski M. L., Dogru A. H. Modeling the effect of maturity on the elastic moduli of kerogen using atomistic simulations //Unconventional Resources Technology Conference, Denver, Colorado, 22-24 July 2019. – URTeC; Society of Exploration Geophysicists, 2019. – С. 391-406.

**Кинетика и механизм радикальной полимеризации 2-метилен-1,3-диоксепана****Алиев Э.Э., Пуханова Е.В., Зайцев М.О.***Аспирант, 3 год обучения**Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия  
elvin.aliev.1996@inbox.ru*

Получение биоразлагаемых полимерных материалов становится все более значимым и востребованным. В рамках радикальной полимеризации синтез подобных полимеров возможен при сополимеризации виниловых мономеров с кетенацетальями, однако в научной литературе сведений о кинетике и механизме радикальной полимеризации таких циклических соединений крайне мало.

В настоящей работе трехстадийным синтезом получен мономер 2-метилен-1,3-диоксепан (МДО) [1-2]. Изучена радикальная полимеризация кетенацеталя МДО в массе и растворе бензола при температурах 70 и 125 °С с использованием инициаторов 2,2-азо-бис-изобутиронитрил (ДАК) и ди-трет-бутилпероксид (ДТБП).

Методом спиновых ловушек с использованием ЭПР изучен механизм роста цепи. Доказано, что он включает три элементарных акта: на первой стадии происходит присоединение радикала инициатора к мономеру с раскрытием двойной связи и образование циклического радикала, на последней – непосредственно раскрытие самого цикла с формированием метиленового радикала. Кроме того (возможно параллельно) протекает образование еще одного третичного радикала, природу которого пока установить не удалось. Определены значения константы скорости раскрытия цикла в интервале температур 70-125 °С.

С помощью изотермической калориметрии определены теплота полимеризации МДО ( $Q = 30100 \pm 2500$  кал/моль), эффективность и скорость инициирования. Высокое значение  $Q$  обусловлено тем, что оно складывается из двух составляющих экзотермических процессов: раскрытие двойной связи мономера и непосредственно раскрытие самого цикла.

С использованием полученного значения  $Q$  изучена кинетика полимеризации МДО в различных условиях. Показано, что реакция характеризуется высоким порядком скорости по мономеру ( $n > 1,5$ ). Это обусловлено тем, что скорость инициирования лимитируется скоростью присоединения радикала инициатора к МДО.

Сочетанием методов изотермической калориметрии и ЭПР показано, что при введении в полимеризат нитроксила происходит либо полное ингибирование реакции, что наблюдается при соотношении  $[\text{ТЕМПО}]/[\text{Инициатор}] \geq 1$ , либо полимеризация идет после падения концентрации свободного нитроксила до значения  $\approx 2 \times 10^{-3}$  М при условии  $[\text{ТЕМПО}]/[\text{Инициатор}] < 1$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00147)*

**Литература**

- 1) W. Bailey, N.Zhende, W. Shang-Ren. Synthesis of Poly- $\epsilon$ -Caprolactone via a Free Radical. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1982. vol.12, p. 3021-3030.
- 2) Zhu P., Lin J., Pittman Ch. Preparation Of Monoacetylated Diols via Cyclic Ketene Acetals // J. Org. Chem. 1995. vol. 60, p. 5729-5731.





## Анализ реологического поведения растворов пектина с целью оптимизации условий получения пленочных материалов на его основе

*Афанасьева М.А., Лаздин Р.Ю.*

*Аспирант, 2 год обучения*

*Уфимский университет науки и технологий,*

*Институт химии и защиты в чрезвычайных ситуациях, Уфа, Россия*

*E-mail: [afanasyeva.mariya@inbox.ru](mailto:afanasyeva.mariya@inbox.ru)*

При получении пленочных материалов биомедицинского назначения на основе растворов полимеров, предназначенных для защиты и лечения ран различной этиологии, необходимо обеспечить проявление растворами ряда необходимых свойств. Так, одним из важнейших условий является обеспечение равномерного растекания полимерного раствора. При этом, с одной стороны, раствор должен проявлять псевдопластичное поведение при течении, т.е. обладать невысокой вязкостью при больших сдвиговых деформациях и достаточно большой при малых (чтобы ускорить процесс высыхания пленки). С другой стороны, раствор полимера не должен проявлять явно выраженную упругость, поскольку проявление растворами полимеров упругих свойств сопряжено с появлением брака при формировании материала. Определенная сложность заключается в том, что эти два фактора – псевдопластичность и отсутствие упругости находятся в некотором противоречии друг с другом. Это связано с тем, что переход от ньютоновского поведения жидкости к псевдопластичному обусловлен структурообразованием полимера в растворе, а наличие структуры, в свою очередь, сопровождается появлением у раствора упругих свойств. Таким образом, появляется необходимость тщательного анализа растворов полимеров с целью выявления оптимальных структурно-физических характеристик, обеспечивающих возможность получения качественных защитных пленочных покрытий, что и стало целью данной работы. В качестве основы для создания материалов в данной работе был использован полисахарид пектин, обладающий комплексом уникальных свойств, среди которых биосовместимость с тканями организма, способность к биodeградации, иммуномодулирующее действие, активность в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов и многое другое. В качестве растворителя использовалась бидистиллированная вода. Структурные изменения, происходящие в растворе пектина, изучались реологическим методом на модульном реометре HaakeMarsIII.

В ходе исследования было установлено, что растворы пектина в зависимости от его концентрации в растворе имеют разную степень структурированности. Растворы с концентрацией до 8 г/дл ведут себя либо как ньютоновские (с концентрацией до 3 г/дл), либо как псевдопластичные (5 г/дл и выше) жидкости. Для этих растворов значения модуля накопления, определенные при реологическом исследовании в осцилляционном режиме, существенно меньше значения модуля потерь. Такие растворы формируют гладкие ровные пленки, в то время как из растворов с концентрацией 10 г/дл и выше сформировать пленки удовлетворительного качества не получается. Именно для растворов с концентрацией более 10 г/дл значения модуля накоплений становятся больше значения модуля потерь во всем изученном диапазоне частот осцилляции. Более того, пленки, сформированные из растворов различной концентрации, характеризуются различной различной топологией поверхности и различными физико-механическими свойствами. Так, по мере увеличения концентрации пектина в исходном растворе, происходит увеличение жесткости полимера (увеличение модуля упругости) понижение прочности и понижение разрывного удлинения.

Таким образом, оптимальной концентрацией пектина в растворе для формирования качественных полимерных покрытий, является концентрация порядка 5–8 г/дл, при которой раствор полимера уже структурирован, обладает псевдопластичным поведением, но в котором вязкие свойства преобладают над упругими.



**Биорезорбируемые нити, полученные из растворов альгината натрия в присутствии ароматических оксикислот****Ахмедов М.М., Захарова В.А., Кильдеева Н.Р.***Студент, 2 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. Разные типы шовных материалов должны обладать различными характеристиками в зависимости от вида раны. 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 синтетических полиэфиров (полидиоксанона, полигликолиевой кислоты, полимолочной кислоты, а также иные вещества и сополимеры) относят к категории шовных материалов, достаточно полно удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к материалам для ушивания различных типов ран. Однако вероятность воспаления тканей из-за воздействия продуктов биоразложения — оксикислот ограничивает возможность его применения. В этой связи особый интерес представляют шовные материалы на основе полисахаридов водорослей, таких как альгинат натрия. Альгинат натрия является дешевым и легко доступным биоразлагаемым полимером, который может быть переработан в волокно из водного раствора в осадительную ванну, содержащую хлорид кальция, а также имеет потенциал для использования в 3D-печати.

В настоящей работе была исследована возможность получения биорезорбируемых медицинских шовных нитей на основе сшитого альгината натрия. 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, галловая кислота). Из подготовленных растворов при различных технологических параметрах – фильтерной и пластификационной вытяжке, были получены волокна и изучены их физико-механические свойства.

Для получения нерастворимых в воде моноволокон был использован процесс ионной сшивки раствора альгината натрия солями хлорида кальция. Изучено влияние условий формования и состава формовочного раствора на характеристики полученных волокон. В состав формовочного раствора добавляли дополнительный сшивающий агент (феруловую кислоту либо галловую кислоту).

Были определены прочностные, гигиенические и сорбционные характеристики полученных волокон в зависимости от содержания влаги и оптимизированы степень сшивки и коэффициенты вытяжки, обеспечивающие получение изделий с необходимыми функциональными параметрами.

Биорезорбируемые нити из сшитого альгината натрия обладают свойствами, перспективными для потенциального использования в качестве шовного материала.

*Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ 24-23-00390.*



## Получение амфифильных блок-сополимеров для комбинированной доставки лекарств

**Багаева И.О.**

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [Bagaeva\\_irina2000@rambler.ru](mailto:Bagaeva_irina2000@rambler.ru)*

В настоящее время комбинированная доставка цитостатических и генотерапевтических лекарственных средств – один из наиболее перспективных подходов в терапии рака. Одними из наиболее эффективных носителей для доставки генотерапевтических субстанций являются вирусные системы. Однако использовать подобные системы для соинкапсулирования с низкомолекулярными лекарствами не представляется возможным. Указанное обстоятельство явилось стимулом к развитию полимерных материалов, способных доставлять различные типы терапевтических агентов. Преимущество полимерных систем заключается в наличии двух важных функциональных фрагментов: гидрофобного, отвечающего за формирование частиц и инкапсулирование гидрофобных лекарственных средств, и катионного, реализующего электростатическое связывание с анионными цепями нуклеиновых кислот.

Целью данной работы являлось получение полимерного носителя для комбинированной доставки малой интерферирующей РНК и цитостатической субстанции (диоксадэт). Ранее нами были разработаны и охарактеризованы системы доставки данного противоопухолевого агента на основе диблок-сополимера мПЭГ- $\beta$ -ПКЛ [1]. Для решения задачи соинкапсулирования миРНК и цитостатика в настоящем исследовании в структуру блок-сополимера мПЭГ- $\beta$ -ПКЛ дополнительно был включен блок катионного полипептида – поли(L-лизина).

Синтез мПЭГ- $\beta$ -ПКЛ осуществляли путем полимеризации с раскрытием цикла  $\epsilon$ -капролактона, где в качестве макроинициатора использовали мПЭГ. Дальнейшая стратегия синтеза триблок-сополимера включала многостадийную модификацию терминальной гидроксильной группы ПКЛ до азида с последующей клик-реакцией с дибензоциклооктином с целью введения линкера, содержащего первичную аминогруппу. Полученный модифицированный сополимер мПЭГ- $\beta$ -ПКЛ-NH<sub>2</sub> использовали в качестве макроинициатора для полимеризации с раскрытием цикла N $\alpha$ -карбоксихидрида  $\epsilon$ -защищенного L-лизина (N-КА Lys(Z)). Кроме того, в качестве альтернативного пути к синтезу триблок-сополимера, использовали стратегию наращивания цепей ПКЛ и поли(L-лизина) на бифункциональный блок HO-ПЭГ-NH<sub>2</sub>. Для этого на первой стадии аминогруппу блокировали путем введения Вос-защиты, затем проводили полимеризацию с раскрытием цикла  $\epsilon$ -капролактона с использованием HO-ПЭГ-NH-Вос в качестве макроинициатора. В дальнейшем Вос-защиту с первичной аминогруппы удаляли и получали второй тип макроинициатора для полимеризации N-КА Lys(Z). Также исследовали способность гидроксильной группы диблок-сополимера мПЭГ- $\beta$ -ПКЛ-OH в условиях кислотного катализа инициировать полимеризацию N-КА Lys(Z). Молекулярную массу и дисперсность синтезированных сополимеров оценивали методом эксклюзионной жидкостной хроматографии. Структуру и степень модификации блок-сополимеров подтверждали методами ЯМР- и ИК- спектроскопии.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №21-73-20104). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования».*

### Литература

[1] Sinitsyna E., Bagaeva I., Gandalipov E., Fedotova E., Korzhikov-Vlakh V., Tennikova T., Korzhikova-Vlakh E. Nanomedicines Bearing an Alkylating Cytostatic Drug from the Group of 1,3,5-Triazine Derivatives: Development and Characterization // *Pharmaceutics*. 2022. Vol. 14. P. 2506.



**Заморозка полимерных растворов на основе хитозана: физика процесса, структура и свойства получаемых материалов****Базылева К.Ю.<sup>1,2</sup>, Шарикова Н.А.<sup>2</sup>, Малахов С.Н.<sup>2</sup>, Григорьев Т.Е.<sup>2</sup>***Студент, 2 курса 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)*

Высокопористые трехмерные полимерные каркасы находят широкое применение в различных областях биомедицины, в том числе, в тканевой инженерии. При разработке таких материалов архитектура пор каркаса должна имитировать структуру и свойства нативного матрикса [1]. Одним из распространенных методов получения высокопористых материалов является лиофилизация. На первом этапе данной методики полимерные растворы замораживаются для создания ледяного шаблона архитектуры будущих материалов. Меняя скорость охлаждения, можно управлять зародышеобразованием и кинетикой роста кристаллов льда, что отражается на конечной структуре пор [2]. Таким образом, целью данной работы является исследование процесса заморозки полимерных растворов на основе хитозана для получения высокопористых материалов для конкретного применения и исследования их структуры и свойств.

Для исследования процесса заморозки в полимерных растворах нами была спроектирована и собрана замораживающая ячейка на основе элемента Пельтье ТВ-127-1.0-1.3. Для отвода тепла с горячей стороны мы использовали кулер (DEERCOOL AG500 ARGB). В процессе замораживания образцов зависимость температуры от времени фиксировали с помощью сенсора Termodat-1,3М. Для приготовления материалов использовался 2% раствор хитозана (43040 ChitoClear) в 2% растворе уксусной кислоты (ООО «Компонент-Реактив»). В исследовании также использовались растворы с добавлением технического углерода (ТУ, Vulcan XC 72R) как модельный объект в следующих весовых концентрациях (от массы полимера): 1, 5, 7.5, 10, 15, 20, 40, 60 масс.%. Далее приготовленные растворы замораживали на собранной нами ячейке в диапазоне мощностей от 43 Вт до 12 Вт. Затем образцы лиофилизировали в сушилке Martin Christ Alpha 2-4LSC в течение 72 ч при глубине вакуума 0,250 мбар для исследования полученной морфологии материалов. Исследование морфологии образцов проводили при помощи растрового электронного микроскопа Phenom XL (ThermoFisher Scientific, США).

В результате работы была исследована кинетика полимерных растворов на основе хитозана в зависимости от температурных условий заморозки и концентрации наполнителя. Было выявлено, что с уменьшением скорости заморозки степень переохлаждения росла. В ходе исследования морфологии полученных материалов была подтверждена гипотеза, сформулированная во время исследования кинетики заморозки растворов. Зарождение ядер льда происходит у основания кюветы, т.е. в области начала фронта заморозки. Далее по объему преобладает механизм роста кристаллов льда от образовавшихся ядер. Таким образом, мы наблюдали слой пор, образовавшихся из сотовидных кристаллов у основания, размер которого определяется условиями заморозки, а также перколяцией ТУ в зависимости от его концентрации в растворе. Также в ходе работы материалы испытывали при одноосном сжатии на универсальной разрывной машине Instron 5965.

*Работа выполнена при поддержке государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».*

**Литература**

1. Sharikova N. A. et al. Chitosan-Based Porous Composites for Bone Tissue Engineering //Macromolecular Symposia. – 2022. – Т. 404. – №. 1. – С. 2100398.
2. Pawelec K. M. et al. Understanding anisotropy and architecture in ice-templated biopolymer scaffolds //Materials Science and Engineering: C. 2014. V. 37. P. 141-147.





## Особенности деструкции поли( $\epsilon$ -капролактона) в присутствии йода

*Балобанова С.И.*

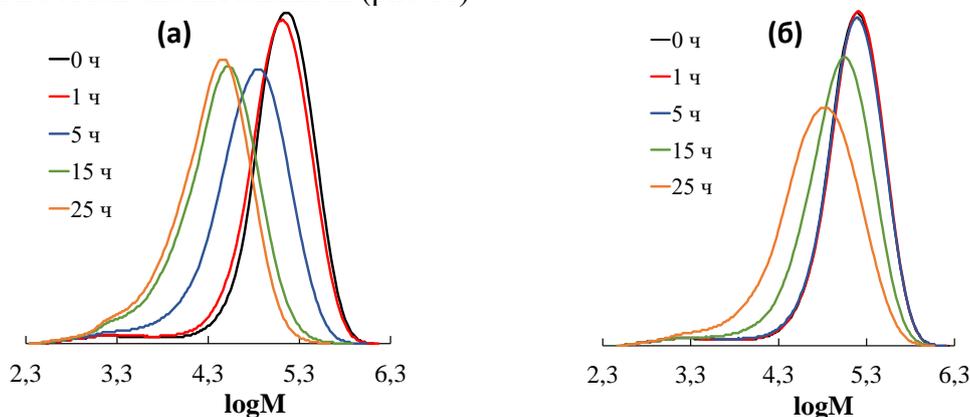
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

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

Создание полимерных материалов с контролируемым сроком разложения – актуальная задача, имеющая множество решений. Одно из них – это наполнение полимерного материала различными добавками, влияющими на скорость деструкции. Поли( $\epsilon$ -капролактон) (ПКЛ) – биоразлагаемый полимер, который характеризуется хорошей биосовместимостью и используется в медицинских изделиях, однако процесс его полного разложения может занимать до пяти лет. Ранее было обнаружено, что введение йода в такие волокна приводит к быстрой потере ими механической прочности, а также к снижению молекулярной массы полимера.

Цель настоящей работы заключалась в проведении систематических исследований особенностей деструкции пленок и волокон ПКЛ при выдерживании в парах йода и определении механизма этого процесса.

В качестве объектов исследования использовали частично кристаллические пленки толщиной 100 мкм и волокна диаметром 1500 мкм из ПКЛ ( $M_w=170$  кДа,  $T_c=-60^\circ\text{C}$ ,  $T_{пл}=60^\circ\text{C}$ , степень кристаллическости 55%), полученные по расплавной технологии. Ранее было сделано предположение, что процесс деструкции полимера в присутствии йода может протекать по радикальному механизму. Для проверки этой гипотезы в часть образцов вводили ТЕМПО ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил), который является ингибитором реакций с участием радикалов. Изменения фиксировали методом гелепроникающей хроматографии. Обнаружено уменьшение средних значений молекулярных масс образцов со временем: чем дольше волокно находится в парах йода и хранится затем на воздухе при комнатной температуре, тем значительней изменяются его молекулярно-массовые характеристики (рис. 1а). При этом для образцов ПКЛ, содержащих ТЕМПО, действительно, изменения молекулярно-массовых характеристик оказались не столь значительными (рис.1б).



**Рисунок 1.** Кривые ММР волокон ПКЛ после их выдерживания (а) этаноле и (б) растворе ТЕМПО с последующей обработкой парами йода в течение 1-25 ч и хранении на воздухе в течение 3-х недель.

## Изучение влияния атомов галогенов на окислительную стабильность эластомерных композиционных материалов

Беляева Н.О., Сомков А.Е.

Студент, 2 курс бакалавриата

Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова,

Высшая инженерная школа «Новые материалы и технологии», Москва, Россия

E-mail: [nataly12022004@gmail.com](mailto:nataly12022004@gmail.com)

**Актуальность темы:** создание климатически стойких эластомерных материалов является важной научной и технологической задачей. В результате проведения исследования, при механоактивации бутадиен-стирольных блок-сополимеров (СБС) в растворах низкомолекулярных полихлорированных n-алканов, достигнуто увеличение срока службы эксплуатации эластомерных материалов. Создание функциональных материалов на основе модифицированных СБС позволило получить материалы с повышенной устойчивостью к ультрафиолету и термоокислению. Хлорпарафины представляют сложную смесь полихлорированных n-алканов и могут быть использованы в качестве галогенсодержащего модификатора для повышения термостабильности.

**Состояние разработки проблематики:** в настоящий момент в литературе имеется ограниченное количество сведений о влиянии введения хлорсодержащих модификаторов через раствор на структуру и свойства модифицированных СБС-эластомеров [1,2].

**Цель:** 1) разработать технологию получения модифицированных СБС, способствующих производству климатически стойких, теплостойких эластомеров; 2) выявить эффективность добавок - низкомолекулярных полихлорированных n-алканов при ультрафиолетовом, тепловом воздействии на свойства эластомерных материалов.

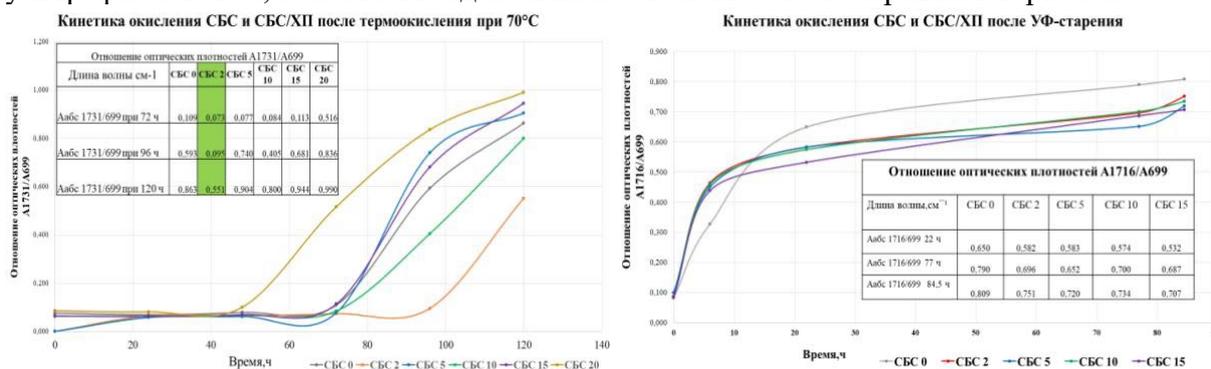


Рис. 1. Кинетика окисления эластомерных композитов на основе СБС

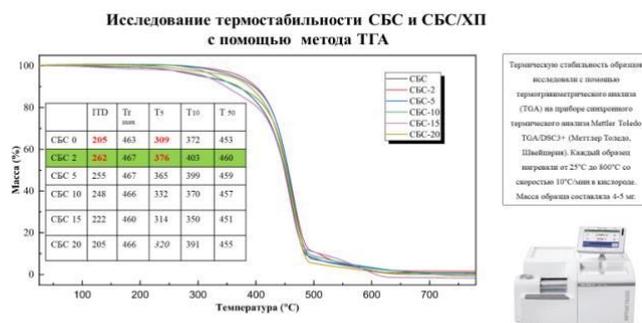


Рис. 2. ТГА (термогравиметрический анализ) эластомерных композитов на основе СБС  
Работа выполнена при финансовой поддержке РЭУ им.Г.В.Плеханова.

### Литература

- Ibrahim Khan, Muhammad Mansha, Mohammad Abu Jafar Mazumder. Polymer Blends// Springer Nature Switzerland AG, 2019.
- Martin Wieser, Roman Lackner. Application of Hyperspectral Imaging for identification of aging state of SBS// Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2022.



## Разработка полисахаридной системы доставки дексаметазон фосфата, сшитого сульфатом цинка

*Бокатый А.Н., Дубашинская Н.В., Скорик Ю.А.*

*Аспирант, 2 год обучения*

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,*

*Санкт-Петербург, Россия*

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

Одной из стратегий улучшения биофармацевтических свойств известных активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) является разработка на основе нанотехнологий систем доставки лекарственных средств, например, в виде полимерных нано- и микрочастиц. Частицы в виде интерполимерных полиэлектролитных комплексов (ПЭК) на основе биоразлагаемых полимеров являются привлекательным выбором для доставки противовоспалительных средств в глаза [1]. Наночастицы на основе ПЭК разноименно заряженных полисахаридов – поликатионов хитозана и его производных с полианионами гиалуриновой кислоты перспективны ввиду низкой токсичности, биосовместимости и биоразлагаемости, возможности направленной доставки лекарственных средств (ЛС) за счет сродства природных компонентов к рецепторам тканей организма. В связи с этим актуальным является исследование, направленное на изучение образования ПЭК на основе природных полисахаридов для потенциального биомедицинского применения.

Работа направлена на изучение ПЭК водорастворимых разноименно заряженных полисахаридов для получения наноразмерных систем доставки ЛС. Решение такой цели приведет к (i) повышению эффективности и безопасности применения ЛС за счет увеличения биологической доступности и пролонгированного высвобождения, снижения дозы и частоты приема, что уменьшит сроки выздоровления и стоимость лечения, (ii) повышению стабильности (и соответственно сроков годности) ЛС за счет включения молекул активных фармацевтических субстанций в ПЭК, (iii) разработке простого и удобного способа получения наночастиц для доставки ЛС, который характеризуется высокой скоростью, хорошей воспроизводимостью, мягкими условиями получения.

Был выбран водорастворимый дексаметазонфосфат (DexP) в качестве модельного глюкокортикоида. DexP является одним из наиболее эффективных средств лечения воспалительных заболеваний, но его высокая системная токсичность, необходимость длительного курсового введения и дозозависимые тяжелые побочные эффекты ограничивают его медицинское применение [2]. Система доставки DexP представляла собой полиэлектролитный комплекс, полученный в результате интерполимерных взаимодействий между полианионом гиалуриновой кислоты и поликатионом диэтиламиноэтилхитозана с одновременным включением в комплекс ионов цинка в качестве сшивающего агента. Разработанные ПЭК имели гидродинамический диаметр 244 нм и  $\zeta$ -потенциал +24,4 мВ; эффективность инкапсуляции и содержание DexP составляли 75,6% и 45,4 мкг/мг соответственно. Разработанные системы доставки DexP характеризовались как отличной адгезией к слизистой оболочке, так и пролонгированным высвобождением лекарственного средства (примерно 70% DexP высвобождалось в течение 10 часов). Эксперименты *In vitro* показали, что инкапсуляция DexP в наночастицы полисахаридов не снижает его противовоспалительную активность по сравнению со свободным DexP.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 23-23-00148.*

### Литература

1. С.-Н. Tsai, P.-Y. Wang, I.-C. Lin, H. Huang, G.-S. Liu, C.-L. Tseng, Ocular drug delivery: Role of degradable polymeric nanocarriers for ophthalmic application, *International journal of molecular sciences* 19(9) (2018)
2. N.V. Dubashynskaya, A.N. Bokaty, Y.A. Skorik, Dexamethasone conjugates: Synthetic approaches and medical prospects, *Biomedicines* 9(4) (2021)



## Гребнеобразные сополимеры как материалы для механо-регулируемых дифракционных оптических элементов

**Болдырев В.Н., Бугаков М.А., Бойко Н.И.**

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*E-mail: excruciation777@gmail.com*

Интенсивное развитие различных приложений фотоники, таких как оптические системы связи и оптические вычисления, в сочетании с тенденцией к миниатюризации современной техники диктуют потребность в дизайне новых функциональных материалов для создания дифракционных оптических элементов (например, дифракционных решеток, линз, расщепителей светового пучка и т.д.), параметры которых можно регулировать с помощью внешних полей, в частности, с помощью механического воздействия путем простого одноосного растяжения.

В данной работе предложен подход к дизайну фотосшиваемых полимерных материалов, которые могут быть использованы для создания механо-регулируемых дифракционных оптических элементов с рабочим диапазоном в видимой области спектра. Для решения поставленной задачи в работе синтезированы сополимеры гексилметакрилата и метакрилового мономера, содержащего бензофеноновый фрагмент (Рис. 1а). Мольную долю бензофенонового фрагмента варьировали от 5 до 10%. При облучении УФ светом (365 нм, 1 мВт/см<sup>2</sup>) бензофеноновый фрагмент образует свободные радикалы, которые приводят к сшиванию сополимера. Пленки сшитых сополимеров являются прозрачными во всем диапазоне видимого спектра.

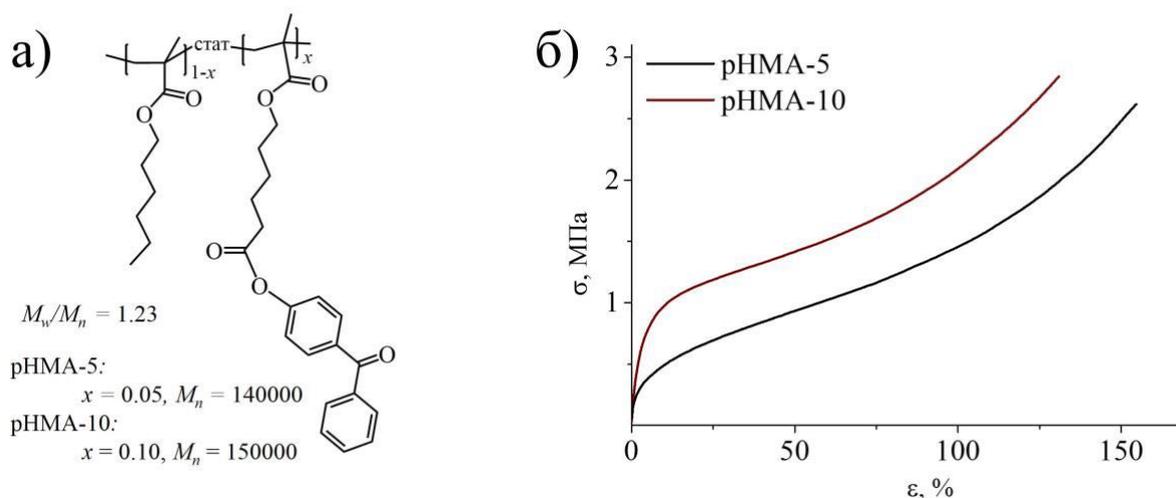


Рис. 1 а) Химическое строение и б) кривые напряжение-деформация для свободных пленок изученных сополимеров.

Изучены физико-механические свойства свободных пленок синтезированных сополимеров после их фотосшивания путем одноосного растяжения. Полученные кривые напряжение-деформация, а также релаксации напряжения, указывают, что исследуемые образцы ведут себя как сшитые эластомеры и их максимальная степень растяжения превышает 100% (Рис. 1б). На основе изученных сополимеров приготовлены реплики дифракционных решеток с синусоидальным профилем и периодом 4 мкм. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что профиль реплик соответствует профилю исходных решеток. Изучены зависимости угла дифракции и дифракционной эффективности приготовленных дифракционных решеток от степени растяжения образцов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-73-00071.*



## Влияние модификации мембраны Нафион поликатионом в водно-спиртовых растворах на ионную проводимость

*Бугеря А.А., Захарова Ю.А.*

*Студент, 6 курса специалитета*

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

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

Протонпроводящие мембраны, в частности, Нафион, представляют собой широкий класс полимерных мембран, нашедших широкое применение в самых разных областях – от систем очистки воды и сенсоров, до проточных аккумуляторов и топливных элементов. Основным недостатком Нафион является относительно невысокая селективность по отношению к различным катионам. Повышение ионной селективности является проблемой, так как для практического использования, как правило, требуется максимальная протонная проводимость, а транспорт всех катионов через мембрану происходит по одним и тем же транспортным каналам [1].

В данной работе повышение ионной селективности мембран Нафион, определяемое по отношению протонной проводимости ( $\sigma$ ) к проницаемости ионов ванадила ( $P$ ), было достигнуто путем модификации мембран поликатионом – полидиметилдиаллиламмоний хлоридом (ПДАДМАХ). Отличительной особенностью данного подхода является проведение модификации мембран в набухшем состоянии в присутствии изопропилового спирта (ИПС). Как было показано ранее, такой подход позволяет повысить селективность мембран на несколько порядков при одновременном снижении протонной проводимости в 2-3 раза [2].

В работе детально изучено влияние концентрации солей щелочных металлов в модифицирующих растворах на ионную селективность полученных мембран. Установлено, что влияние солей на проницаемость модифицированных мембран по отношению к ионам ванадила является неоднозначным и зависит как от природы противоиона, так и от исходной концентрации спирта в системе. Показано, что свойства модифицированных мембран не определяются только степенью набухания мембран на стадии модификации, т.к. при одной и той же степени набухания величина  $P$  меняется в пределах 4 порядков. В то же время протонная проводимость модифицированных мембран возрастает при введении солей во всех случаях, независимо от характера противоиона и концентрации спирта или соли в модифицирующем растворе.

Установлено, что во всех случаях степень модификации мембран является крайне низкой и находится ниже пределов обнаружения классическими физико-химическими методами. Наличие ПДАДМАХ на поверхности мембран подтверждено с помощью окрашивания мембран раствором Брэдфорд.

Предложен механизм модификации мембран Нафион в присутствии ИПС и солей. Выдвинуто предположение, что принципиально разное влияние солей на свойства модифицированных мембран может быть обусловлено различной локализацией полимера внутри/вблизи поверхности мембраны, что, в свою очередь, может быть связано с изменением селективности сорбции воды и спирта из смешанных растворителей при смене противоиона [3].

### Литература

- [1] J. Wu, Q. Dai, H. Zhang and X. Li. The Recent Development on Composite Membranes for Flow Batteries // ChemSusChem.2020.Vol.13.P.3805-3819.
- [2] J.A.Zakharova, M.F.Zansokhova, E.A.Karpushkin, V.G.Sergeyev. Significant improving  $H^+/VO_2^+$  permselectivity of Nafion membrane by modification with PDDA in aqueous isopropanol // Mendeleev Commun.2021.Vol.31.P.839-841.
- [3] I.Cabasso, Z.-Z. Liu, T. Makenzie. The permselectivity of ion-exchange membranes for non-electrolyte liquid mixtures. II the effect of counterions (separation of alcohol/water mixtures with Nafion membranes). // J. Membr. Sci. 1986.V.28. P.109-122.





## Методики структурирования бактериальной целлюлозы для клеточной адгезии и пролиферации

**Булкина А.М.**

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Университет ИТМО, Химико-биологический кластер, Санкт-Петербург, Россия*

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

Бактериальная целлюлоза (БЦ) считается одним из перспективных биополимерных материалов для биомедицинского применения. Тем не менее, данный природный полимер не лишен своих недостатков. В контексте применения для регенеративной медицины в качестве скаффолда, важным недостатком является слабая клеточная адгезия ввиду плотности упаковки микрофибрилл на поверхности БЦ [1]. В то же время макропараметры БЦ, а соответственно и её свойства, находятся в прямой зависимости от её фибриллярной структуры, которая определяется организацией и взаимным расположением микрофибрилл внутри биопленки [2]. Микроструктура биопленки оказывает значительное влияние на механические свойства БЦ, а также водоудерживающую способность, за счет ориентации и переплетения фибрилл, образующих трехмерную сеть [3].

Предложены методики структурирования поверхности скаффолдов на основе БЦ с целью создания материалов регенеративной медицины. Биопленки БЦ были получены в процессе культивирования уксуснокислых бактерий-продуцентов БЦ *K. xylinus* штамма В-12431. Исследовалось влияние условий культивирования и, в том числе, действие направленного магнитного поля (МП), на микрофибриллярную структуру поверхности синтезируемых биопленок и структуру гидрогелей, полученных на основе БЦ. Влияние процесса предподготовки на структуру биопленок оценивалось с помощью варьирования методов отмывки и сушки. Структура поверхности полученных образцов изучалась с помощью сканирующей-электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), измерения механических свойств, в частности, модуля Юнга и анализа водоудерживающей способности. Гидрогелевые скаффолды были получены при помощи 3D биопечати. Исследовались биосовместимость, адгезия и пролиферация клеток фибробластов человека к поверхности полученных образцов.

Показано, что состав питательной среды оказывает значительное влияние на микрофибриллярную структуру поверхности БЦ. При использовании глюкозы в качестве источника углерода, диаметр фибрилл БЦ составил  $200 \pm 2,7$  нм, в то время как при использовании маннитола –  $98 \pm 0,56$  нм. Исследование влияния температуры и режима культивации показало, что ширина фибрилл БЦ при культивации бактерий при  $25^\circ\text{C}$  в статических условиях составляет  $429 \pm 10$  нм, в то время как ширина фибрилл, синтезированных при той же температуре, но в динамических условиях составила  $184 \pm 2$  нм. Под действием направленного МП были получены образцы БЦ, обладающие ориентацией микрофибриллярной структуры поверхности. Было оценено влияние структуры образцов биопленок и образцов, полученных с помощью 3D биопечати биочернил на основе БЦ на их водоудерживающую способность и механические свойства, а также адгезию клеток фибробластов человека к их поверхности.

*Работа выполнена при поддержке государственного задания № FSER-2022-0008 в рамках национального проекта «Наука и университеты»*

### Литература

1. Tsai J.-C., Chen Y.-P. Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculations // *Fluid Phase Equilib.* 1998. Vol. 145. P. 193-215.
2. Dayal M.S., Catchmark J.M. Mechanical and structural property analysis of bacterial cellulose composites // *Carbohydr. Polym.* 2016. Vol. 144. P. 447-453.
3. Schrecker S.T., Gostomski P.A. Determining the water holding capacity of microbial cellulose // *Biotechnol. Lett.* 2005. Vol. 27, № 19. P. 1435-1438.





## Изучение поглощения гостевых молекул амфифильными микрогелями с гидрофобными макромономерами методом компьютерного моделирования

**Бушуев Н.В., Гумеров Р.А., Анахов М.В.**

*Аспирант, 3 год обучения*

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

*E-mail: [bushuev@polly.phys.msu.ru](mailto:bushuev@polly.phys.msu.ru)*

*Микрогели* – макромолекулярные сетки размером от десятков нанометров до нескольких микрон. Благодаря своей пористой структуре, микрогели способны поглощать низкомолекулярные вещества и набухать в растворителях. Помимо этого, обладая высокой поверхностной активностью, они являются перспективными кандидатами для стабилизации мелкодисперсных эмульсий. Кроме того, известно, что микрогели в двухкомпонентном растворителе, в котором доля одной из жидкостей мала (например, органический растворитель в водной среде, для удобства, будем далее называть эту жидкость маслом) способны поглощать и удерживать её капли [1]. Однако на сегодняшний день малоизученным остается вопрос, как будут вести себя в схожей ситуации микрогели более сложной архитектуры [2] (например, при наличии гидрофобных пришивок к гидрофильной полимерной сетке). Более того, рассмотрение случая амфифильной сетки позволит рассмотреть более широкий класс веществ, которые могут абсорбировать полимерные микрогели.

В данной работе методом диссипативной динамики частиц (ДДЧ) были изучены микрогели в двухкомпонентном растворителе, состоящим из минорной фазы «масла» и мажорной фазы «воды». Рассматривались микрогели, состоящие из гидрофильной сетки с гидрофобными пришивками. В реальности подобные полимерные частицы могут быть получены, например, путем сополимеризации гидрофильных или термочувствительных мономеров и гидрофобных макромономеров методом дисперсионной полимеризации. Было изучено влияние плотности шивки гидрофильной сетки на изменение морфологии микрогеля по мере увеличения доли «масла» в системе и на вместимость микрогеля. Также было изучено как меняется морфология и вместимость частиц при изменении структуры и числа гидрофобных пришивок. В результате было установлено, что при меньшей плотности шивки вместимость микрогеля оказывается существенно больше при одинаковой структуре гидрофобных пришивок. Также по мере заполнения микрогеля маслом происходит переориентация гидрофобных доменов, которая тем не менее не влияет на общую форму микрогеля. Кроме того, даже относительно небольшая добавленная доля гидрофобных пришивок, в сравнении с её отсутствием, позволяет микрогелю поглощать гостевые молекулы, поскольку гомополимерная сетка абсорбирует минорную фазу только при условии одинаково хорошей совместимости полимера с обеими жидкостями.

*Работа выполнена под научным руководством проф., д.ф.-м.н. Потёмкина И.И. и при поддержке гранта РФФ № 24-43-10004. Моделирование проводилось на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.*

### Литература

1. Mikhail V. Anakhov et. al. Scavenging One of the Liquids versus Emulsion Stabilization by Microgels in a Mixture of Two Immiscible Liquids // ACS Macro Letters 2020 9 (5), 736-742.
2. Catalina Biglione et. al. Amphiphilic micro- and nanogels: Combining properties from internal hydrogel networks, solid particles, and micellar aggregates // Journal of Polymer Science 2021 Vol. 59, P. 2665 - 2703.



**Особенности получения полых волокон из полигетероариленов****Ващенко А.Ф., Скворцов И.Ю., Варфоломеева Л.А., Алентьев А.Ю., Куличихин В.Г.***Аспирант, 3 года обучения**Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук,  
Москва, Россия**E-mail: vashchenko@ips.ac.ru*

Полые волокна из термо- и химически стойких полигетероариленов способны значительно расширить номенклатуру материалов необходимых как для высокотемпературного газоразделения, так и для создания легкой огнестойкой теплоизоляции. Формование подобных волокон осложнено жёсткой структурой цепи таких полимеров, что снижает число доступных растворяющих систем. Для АБ-полибензамидазола (АБПБИ) и поли-(О-аминофенилен)-нафтоиленимида (ПАНИ-О) необходим подбор растворителей, концентраций растворов и методов формования, позволяющих контролировать поперечную морфологию волокон, и, как итог, их механические и газотранспортные свойства.

Целью работы является изучение влияния реологии формируемых растворов ПАНИ-О и АБПБИ и условий формования на морфологию, механические и газотранспортные свойства полых волокон.

В работе подобраны оптимальные растворяющие системы для АБПБИ. Проведено кондиционирование растворов ПАНИ-О с контролем реологических свойств и подбором ключевых параметров выдержки раствора для последующего сухо-мокрого формования. Проведено моделирование осаждения растворов ПАНИ-О в различных растворителях на разных стадиях выдержки. Исследовано влияние условий формования на морфологию и прочность монолитных ПАНИ-О (до 600 МПа) и АБПБИ (до 800 МПа) волокон. Впервые получено полое волокно АБПБИ. Определено влияние температуры осадительной ванны на морфологию прекурсорных ПАНИ-О и циклизованных ПНБИ полых волокон с последующим изучением их газотранспортных свойств. Предложен новый способ формования полого волокна без использования внутреннего осадителя, через стадию формования композитного волокна в режиме соэкструзии раствора ПАН с ПАНИ-О с последующей карбонизацией ПАН и внутримолекулярной циклизацией ПАНИ-О в ПНБИ. Впервые получено полотно ПАНИ-О методом электроформования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант №23-19-00222).*





## Синтез латексов карбоксилсодержащих привитых сополимеров и их апробация в качестве гастрорезистентных плёночных оболочек таблеток

*Величко К.В., Куликова Н.О.*

*Аспирант, 1 год обучения*

*Ярославский государственный технический университет*

*E-mail: [konstantin\\_velichko.00@mail.ru](mailto:konstantin_velichko.00@mail.ru)*

Латексы карбоксилсодержащих сополимеров за счёт хороших адгезионных свойств, а также возможности придавать материалам свойства рН-зависимого растворения имеют широкий спектр возможностей потенциального использования в различных сферах.

В настоящей работе предлагается метод синтеза привитых карбоксилсодержащих сополимеров затравочной эмульсионной полимеризацией. Затравочная полимеризация проводилась в два этапа, на первом из которых синтезировали затравочный латекс с применением полимеризации в эмульсии, а на втором этапе осуществляли прививку мономеров на поверхность латексных частиц затравочного полимера, создающих ответвления от основной цепи макромолекулы. Затравочный латекс был получен полимеризацией диена. Прививка к звеньям диена возможна за счёт: отрыва атома водорода в  $\alpha$ -положении к двойной связи радикалом инициатора, присоединения радикала инициатора к двойной связи, отрыва атома водорода из цепи растущим полимерным радикалом, присоединения полимерного радикала к двойной связи в цепи полиизопрена [1]. Для получения сополимера с требуемыми свойствами варьировали соотношение мономеров и количество затравки.

В состав привитого сополимера включены звенья карбоксилсодержащего мономера. За счёт хорошей растворимости в воде МАК способна к гомополимеризации в водной фазе. С целью снижения вероятности гомополимеризации МАК её вводили в реакционную массу в виде раствора в диене.

Прививку звеньев МАК проводили в условиях “эмульгаторного голодания” полимеризационной системы, что приводило к увеличению выхода привитого сополимера.

Синтезированные латексы апробированы в качестве плёночных покрытий таблеток. Таблетки, содержащие модельную активную фармацевтическую субстанцию, прессовались на роторно-таблеточной машине SLP-2 производства Shakti Pharmatech и покрывались плёночной оболочкой в полупромышленном коутере серии BGB-5F производства ZheJiang Xiaolun Pharmaceutical Machinery, через форсунку. В тесте «Растворение для твёрдых дозированных лекарственных форм», проведённом в соответствии с государственной Фармакопеей РФ, плёночное покрытие показало устойчивость в среде, имитирующей желудочный сок, в течение всего времени испытания. В работе установлено, что изменение соотношения карбоксилсодержащих и диеновых мономеров в исходной шихте при синтезе латексов можно эффективно влиять на свойства плёночного покрытия, обеспечивая его растворение в целевом отделе ЖКТ.

*Примечание: авторы выражают особую благодарность научному руководителю к.х.н., доценту Коротневой Ирине Сергеевне (Ярославский государственный технический университет).*

### Литература

1. Получение, свойства привитых сополимеров и их применение в ударопрочных материалах // Химическая промышленность. Сер. Акрилаты и поливинилхлорид: Обзор информ. – М.: НИИТЭХим. – 1984 г. – 31 с.





**Структура и свойства эпоксидно-неорганических композитов и покрытий аминного отверждения, полученных с использованием золь-гель метода**  
*Верескун А.Д.<sup>1</sup>, Михальчук В.М.<sup>1</sup>, Лыга Р.И.<sup>1</sup>, Глазунова В.А.<sup>2</sup>, Чабак И.Е.<sup>1</sup>, Труш Е.Н.<sup>1</sup>*

*Инженер кафедры физической химии*

<sup>1</sup>*Донецкий национальный университет, химический факультет, Донецк, Россия*

<sup>2</sup>*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Донецк, Россия*

*E-mail: [nastyave22@gmail.com](mailto:nastyave22@gmail.com)*

Коррозия металлов и сплавов негативно отражается на экологии и экономике. Следовательно, поиск эффективного решения вопроса защиты металлических материалов от коррозии очень актуален. Использование органического покрытия является одним из способов решений данной проблемы. В качестве связующих антикоррозионных покрытий могут быть использованы эпоксидные смолы благодаря их хорошей адгезии к различным поверхностям. Целью данной работы было получение золь-гель методом эпоксидных композитов, наполненных диоксидами циркония и кремния, и изучение их структуры и различных свойств, в том числе, способности проявлять антикоррозионные свойства на поверхности алюминиевого сплава Д16.

Для синтеза композитов и покрытий использовали низковязкий циклоалифатический эпоксидный олигомер Epox 1510 и полиамин Jeffamine T-403. Для формирования оксидных наполнителей в еще жидкое полимерное связующее вводили высокодисперсный цирконилгидроксид (содержание химически связанной и адсорбированной воды составляло 30 масс.%) и/или тетраэтоксисилан. Гидролитическая поликонденсация алкоксида кремния проходила за счет воды, содержащейся в исходных реагентах, таким образом в реакционную смесь воду не вводили. Эксперименты, проведенные на модельных системах, показали, что образование наноразмерных частиц кремнезема происходит очень быстро, по сравнению с формированием эпоксидно-аминной матрицы. Поэтому тетраэтоксисилан добавляли в реакционную систему после диспергирования в ней гидроксида циркония. Концентрация наполнителей  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  и  $ZrO_2/SiO_2$  в композитах составляла 1–15 масс.%. Использовали комбинированный наполнитель при массовых соотношениях двух оксидов: 1:1, 1:2 и 1:8.

Установлено, что как индивидуально введенные диоксид циркония и кремнезем, так и их сочетание повышают температуру стеклования и температуру завершения перехода композитов в высокоэластическое состояние. Во всех случаях наполнения полимера, кроме серии образцов с комбинированным наполнителем при соотношении  $ZrO_2/SiO_2=1:8$ , не наблюдается повышение неоднородности структуры композитов, что позволило предположить возможное взаимодействие между частицами  $ZrO_2$  и  $SiO_2$  при одновременном их использовании в составе композитов. Такое взаимодействие возможно за счет реакций конденсации ввиду наличия поверхностных гидроксильных групп у наночастиц оксидов с образованием связи  $Zr-O-Si$ . Армирующее влияние наполнителей авторы исследования связывают с формированием неорганического каркаса из оксидных частиц, который пронизывает весь объем композита. Методом электронной микроскопии установлена глобулярная структура полученных композитов. Глобулы образует органическая полимерная матрица, а центрами их формирования являются наночастицы наполнителей.

Установлено, что использованием диоксидов циркония и кремния в составе эпоксидных композитов приводит к повышению устойчивости образцов к термоокислительной деструкции. С повышением степени наполнения данный эффект усиливается.

Изучены антикоррозионные свойства полученных эпоксидно-оксидных покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16. Более высокая эффективность защиты сплава наблюдалась в случае использования комбинированного нанонаполнителя.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания (НИР FRRE-2023-0006, номер госрегистрации 124012400357-1).*





## Получение и свойства хитозановых гидрогелевых пленок

*Власенко Н.С., Климов В.В.*

*Студент, 2 курс магистратуры.*

*Волгоградский государственный технический университет,  
химико-технологический факультет, Волгоград, Россия*

*E-mail: [nik.vlasenko.2000@mail.ru](mailto:nik.vlasenko.2000@mail.ru)*

Хитозан – это биополимер, получаемый из хитина – одного из наиболее распространенных природных полимеров. Хитозан обладает уникальными свойствами, которые делают его привлекательным для использования в различных областях, включая медицину, пищевую промышленность и косметологию. Одним из способов использования хитозана является создание плёнок на его основе [1].

Формирование плёнок на основе хитозана имеет свои особенности и требует определенных условий. Во-первых, необходимо выбрать оптимальную концентрацию хитозана, чтобы достичь нужной толщины и прочности плёнки. Во-вторых, важно учесть влияние других компонентов, таких как растворители или добавки, на свойства плёнки. Кроме того, процесс формирования плёнок может зависеть от способа нанесения – например, методом литья.

Одним из наиболее перспективных применений пленок на основе хитозана является их использование в лечении ран. Хитозан обладает антимикробной активностью и способностью стимулировать регенерацию тканей. При нанесении пленки на рану, она создает защитный барьер, предотвращая заражение и способствуя быстрому заживлению.

В ходе экспериментов было изучено влияние соотношения аминогрупп в хитозане и альдегидных групп в глутаровом альдегиде на водопоглощение плёнки.

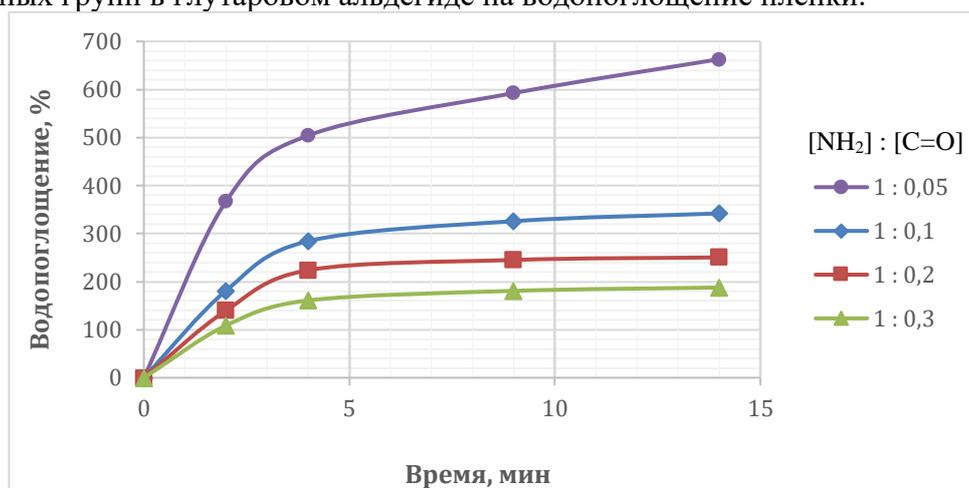


Рис. 1. Зависимость водопоглощения пленки от мольного соотношения аминогрупп в хитозане и альдегидных групп в ГА

Хитозановые пленки будут использоваться для доставки фармацевтических препаратов. Изучение водопоглощения этих пленок помогает понять, как быстро и в каком объеме препарат поглощается пленкой или высвобождается из материала, что может повлиять на его эффективность и безопасность. Увеличение соотношения аминогрупп в хитозане и альдегидных групп в ГА, приводит к более плотной структуре хитозана, из-за этого уменьшается проницаемость для воды и, следовательно, снижается водопоглощение.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUC-2023-0003 на основании соглашения № 075-03-2023-055 от 13.01.2023).*

### Литература

1. Гальбрайт, Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение / Л.С. Гальбрайт // Соревновательный образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – № 1. – С. 51-56.



## Термотропные колончатые мезофазы, образованные секторообразными производными бензолсульфоната бария

Волков Н.В.<sup>1</sup>, Бакиров А.В.<sup>2</sup>

Студент, 4 курс специалитета

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

<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: [volkov.nv20@physics.msu.ru](mailto:volkov.nv20@physics.msu.ru)

Изучение и использование процессов самосборки и самоорганизации надмолекулярных наноструктур при создании так называемых умных материалов (smart materials), чувствительных к различным внешним воздействиям, являются одними из ключевых направлений современного материаловедения, важными задачами которого сегодня являются выявление общих закономерностей таких процессов и разработка методов дизайна самоорганизующихся систем. Для определения таких закономерностей необходимы систематические исследования структуры и свойств классов соединений, различающихся химическим строением мезогенных группировок, изучение влияния различных факторов (форма дендрона, размер его фокальной группы, длина алкильных окончаний и т.д.) на процессы самоорганизации в конденсированном состоянии.

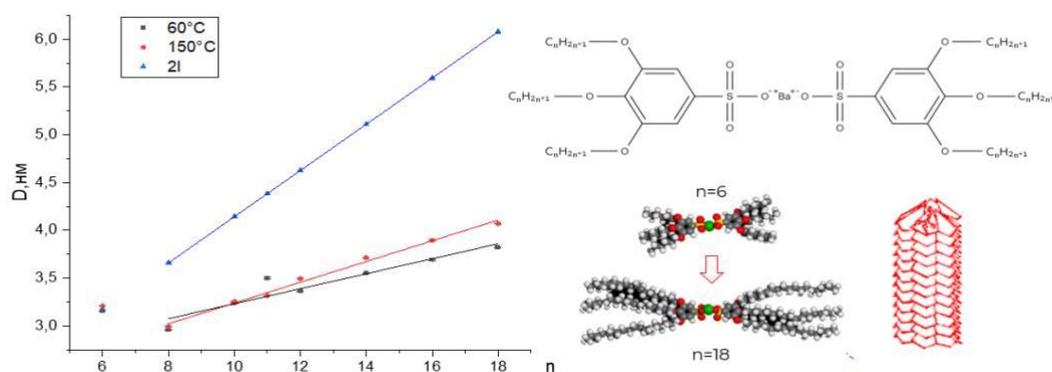


Рисунок 2. Зависимость диаметра молекулы колончатых фаз от длины алкильных окончаний для образцов с  $n = 6, 8, 10, 11, 12, 14, 16, 18$  при различной температуре

В настоящее время существует обширная библиотека данных для моновалентных секторообразных производных бензолсульфоновой кислоты, при этом особый интерес и новизну представляет аналогичная систематизация информации для образцов с двухвалентными катионами. В данной работе приведена характеристика структуры и температурного фазового поведения секторообразных производных 3,4,5-трис(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты с двухвалентными катионами бария. Результаты исследований при помощи экспериментальных методов: поляризационной оптической микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и метода малоуглового рентгеновского рассеяния, указывают на систематическую трансформацию структуры и фазового поведения материалов благодаря изменению эффективной формы мезогена и отношения объемных долей ароматической и алифатической части за счет изменения длины алифатических хвостов. Наблюдается увеличение температурной стабильности обнаруженных колончатых упорядоченных и неупорядоченных мезофаз, при этом полученный диаметр колонны заметно меньше удвоенной длины молекул, что может быть связано с наклонным положением мезогенных групп по отношению к оси колонны либо с частичным взаимным проникновением алифатических окончаний соседних колонн. В то же время малый коэффициент температурного расширения и отсутствие изменения параметра при потере порядка указывают на расположение секторообразных заместителей в форме «бабочки» (dumbbell) внутри супрамолекулярной колонны. Дальнейшие исследования и анализ данных делают изученный материал перспективным для создания терморегулируемых ионоселективных мембран.



**Микро- и наночастицы на основе алифатических сложных полиэфиров для доставки рентгеноконтрастных соединений**

**Рахманинов Ю.С.<sup>1</sup>, Герасимов А.М.<sup>1</sup>, Кузнецов П.М.<sup>1</sup>, Ковалева А.В.<sup>1</sup>, Курпединов К.С.<sup>3</sup>, Гомзяк В.И.<sup>1,2</sup>**

*Студент, 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*

<sup>3</sup>*Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора, Институт гигиены, токсикологии пестицидов и химической безопасности  
Москва, Россия*

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

В последние два десятилетия наблюдается возрастающий интерес к разработке микро- и наночастиц в качестве перспективных систем для доставки лекарственных и физиологически активных веществ. Такие системы могут увеличивать биодоступность, растворимость и проницаемость многих гидрофобных препаратов. Способность контролируемо доставлять и высвобождать фармакологически активные агенты в органах или тканях, в которых непосредственно необходимо проводить терапию, при оптимальных скоростях и концентрациях, вызывает интерес к таким разработкам во многих областях медицины. Особое внимание привлечено к терапии онкологических заболеваний, где состояние пациента определяется не только успешным разрушением раковых клеток, но и способностью здоровых органов и клеток преодолеть токсичность системной химиотерапии.

Для получения наносомальных форм гидрофобных препаратов применяют различные природные и синтетические биоразлагаемые полимеры, среди которых широко применяются полимеры на основе лактида. Свойства и сроки деградации этих частиц можно регулировать за счет изменения молекулярной массы, энантиомерного состава (варьируя содержание L- и D-лактида в полимерной цепи), сополимеризации с другими циклическими эфирами (гликолидом,  $\epsilon$ -капролактоном и др.), модификации концевых групп и различных видов постобработки [1-2].

Основной целью данной работы является синтез йодированных этиловых эфиров жирных кислот растительных масел, которые могут представлять собой масляное рентгеноконтрастное средство, перспективное для внутрисосудистого введения с целью диагностики и лечения первичных и метастатических опухолей печени и почек посредством масляной химиоэмболизации. Структура исходных и синтезированных соединений изучена методами ЯМР-спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективной детекцией. Показана возможность получения полимерных наночастиц, нагруженных йодированными этиловыми эфирами жирных кислот растительных масел.

### Литература

- [1] Gomzyak, V. I. Linear and Branched Lactide Polymers for Targeted Drug Delivery Systems / V. I. Gomzyak, N. G. Sedush, A. A. Puchkov [et al.] // Journal of Polymer Science, Series B. – 2021. – Vol. 63, № 3. – P. 257-271.
- [2] Sedush, N. G. Nanoformulations of Drugs Based on Biodegradable Lactide Copolymers with Various Molecular Structures and Architectures / N. G. Sedush, Y. A. Kadina, E. V. Razuvaeva [et al.] // Nanobiotechnology Reports. – 2021. – Vol. 16, No. 4. – P. 421-438.





## Структурообразующие способности систем доставки липосомальной формы комбинации нутрицевтиков на основе биополимеров

Горина Е.А.<sup>1,2</sup>, Илясова М.С.<sup>1,2</sup>, Зеликина Д.В.<sup>1</sup>, Антипова А.С.<sup>1</sup>

Студент, 3 курс бакалавриата

<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: [evg.gorina@mail.ru](mailto:evg.gorina@mail.ru)

В настоящее время большое внимание уделяется изучению возможности использования пищевых биополимеров (белков и полисахаридов) в качестве пероральных систем доставки нутрицевтиков гидрофобной природы [1]. Использование биополимеров (и прежде всего белков) в качестве инкапсулирующего агента для таких нутрицевтиков позволяет обеспечить им не только растворимость в водной среде, но и эффективную защиту от окисления и деградации в неблагоприятных внешних условиях, а также высокую биодоступность в желудочно-кишечном тракте человека. Вместе с тем, благодаря своей амфифильности, пищевые белки широко используются в промышленности в качестве структурообразующего компонента.

В настоящей работе изучалось влияние комплексообразования изолята сывороточных белков молока (ИСБ) с липосомами соевого фосфатидилхолина (ФХ), нагруженными комбинацией нутрицевтиков, на структурные и эмульгирующие свойства ИСБ, а также изменение этих свойств в результате электростатических взаимодействий ИСБ с хитозаном при формировании тройного комплекса (ИСБ-липосомы-хитозан). В качестве нутрицевтиков были выбраны омега-3 ПНЖК и  $\beta$ -каротин (дефицит каждого из которых наблюдается в рационе питания у не менее, чем трети населения мира [2]), а также природный антиоксидант эвгенол, входящий в состав эфирного масла гвоздики.

Методами лазерного светорассеяния (в статическом, динамическом и электрофоретическом режимах) были охарактеризованы структурные и термодинамические параметры ИСБ и сформированных комплексов. В эмульсиях (10 об/об %), приготовленных на основе этих систем, определяли размер и дзета-потенциал капель эмульсий (как свежеприготовленных, так и в процессе хранения), а также визуально оценивалась скорость крими́нга (сливкообразования и отделения сывороточного слоя). Наибольшая стабильность к крими́нгу наблюдалась в случае ИСБ и его бинарного комплекса с липосомами при pH 7.0. Значения дзета-потенциала на каплях этих эмульсий составляли -42 мВ и -37 мВ, соответственно, что обеспечивало высокий уровень электростатической стабилизации эмульсий. При pH 5.1 (в области ИЭТ белка) в эмульсиях, стабилизированных ИСБ, наблюдалось быстрое формирование сывороточного слоя по механизму флокуляции, тогда как тройной комплекс обеспечивал более высокую стабильность эмульсий за счёт как электростатической (дзета-потенциал: +21 мВ), так и стерической стабилизации. Поверхностная активность белковых и комплексных частиц на границе раздела фаз масло-вода изучалась с помощью метода тензиометрии.

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 ФХ и ЦКП ИБХФ РАН за измерение дзета-потенциала.

### Литература

1. Semenova M., Antipova A., Martirosova E., Zelikina D., Palmina N., Sergey Chebotarev S. Essential contributions of food hydrocolloids and phospholipid liposomes to the formation of carriers for controlled delivery of biologically active substances via the gastrointestinal tract // Food Hydrocoll. 2021. Vol. 120. Article 106890.
2. Нутрициология – 2040. Горизонты науки глазами ученых / Под редакцией В.В. Бессонова, В.Н. Княгинина, М.С. Липецкой. – СПб.: Фонд «Центр стратегических разработок «Северо-Запад», 2017. – 105 с.





## Изучение кинетики набухания полимерных композиционных материалов на основе акриловых гидрогелей и детонационных наноалмазов

Григорьев Д.В.<sup>1</sup>, Сивцов Е.В.<sup>2</sup>, Успенская М.В.<sup>1</sup>

Аспирант, 3 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)

Влагоудерживающие материалы – гидрогели – активно применяются в медицине и косметологии. Они представляют собой трёхмерные полиэлектролитные сетки, способные поглощать большие объёмы жидкостей. Гидрогелевые повязки могут использоваться для лечения различных повреждений кожи. Изолируя рану от внешней среды и создавая барьер для микроорганизмов, они остаются проницаемыми для кислорода. Наполненные определенным ЛВ, гидрогели могут стать отличным способом доставки этого ЛВ к поверхности раны. Такие перевязочные материалы также обладают рядом преимуществ по сравнению с классическими перевязочными средствами: безболезненная смена повязки, отсутствие флуктуаций концентрации ЛВ (обеспечивают пролонгированное действие введенного в них лекарственного вещества), обезболивающий эффект благодаря прохладной поверхности [1, 2].

Примером гидрогелей, используемых в медицинских целях, могут быть акриловые гидрогели. Данные материалы достаточно дешевы, обладают высокой сорбционной емкостью, могут изменять свои свойства под действием внешних факторов и не являются токсичными. Существенный минус, ограничивающий их применение – это низкие физико-механические свойства. Кроме этого, данные гели не обладают собственной биологической активностью.

Более полувека назад детонационным методом были получены наноалмазные частицы. Детонационные наноалмазы (ДНА) обладают уникальной комбинацией биологически значимых свойств, которые обеспечивают им преимущество по сравнению с другими наночастицами. В сравнительном исследовании было показано, что ДНА являются наиболее биосовместимым наноразмерным материалом на основе углерода. Кроме этого ДНА обладают прооксидантным эффектом, который обуславливает антимикробную активность. На поверхности ДНА находятся функциональные группы, которые обеспечивают конъюгацию с макромолекулами и различными биологически-активными веществами. Благодаря этим свойствам введение ДНА в полимерную матрицу на основе акриловых гидрогелей может стать ключом к одновременному улучшению физико-механических характеристик и приданию данным материалам биологической активности.

В работе были синтезированы ПКМ на основе акриловых гидрогелей и наноалмазных частиц. Были исследованы сорбционные характеристики и кинетика набухания данных гидрогелей в различных растворителях и при разной температуре. В результате было показано, что с увеличением содержания ДНА в образцах, увеличивается и сорбционная емкость. Выбрана математическая модель кинетики набухания, наилучшим образом описывающая поведение полученных систем в растворах.

### 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.





**Изучение влияния pH на сорбционные характеристики полимерного композиционного материала медицинского назначения на основе акриловых гидрогелей и детонационных наноалмазов**

**Гудкин А.В.<sup>1</sup>, Григорьев Д.В.<sup>2</sup>, Сивцов Е.В.<sup>1</sup>, Успенская М.В.<sup>2</sup>**

*Студент, 4 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), инженерно-технологический факультет, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский университет ИТМО, центр химической инженерии, Санкт-Петербург, Россия*

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

На сегодняшний день перспективным направлением развития медицины является использование полимерных композиционных материалов (ПКМ) с заданными свойствами и контролируемыми физико-механическими параметрами. Примером таких систем являются гидрогели, представляющие собой трехмерные полимерные сетки, которые способны поглощать и удерживать большие объемы различных жидкостей. Гидрогели широко применяются в биомедицине: в системах контролируемого высвобождения лекарств с пролонгированным терапевтическим эффектом, в тканевой инженерии, в раневых повязках для лечения различных кожных поражений.

В качестве матрицы ПКМ могут служить хорошо изученные акриловые гидрогели. Эти гели обладают рядом достоинств: высокая сорбционная емкость, чувствительность к внешним условиям и отсутствие токсичности. Минусы акриловых гидрогелей – это низкие физико-механические свойства и отсутствие собственной биологической активности.

Для улучшения эксплуатационных характеристик акриловых гидрогелей можно использовать активный наполнитель. В работе был выбран высоко дисперсный неорганический наполнитель – детонационные наноалмазы (ДНА). ДНА улучшают механические характеристики ПКМ за счет конъюгации функциональных групп на их поверхности с полимерными цепями. Кроме того, ДНА оказывают антимикотическое и антимикробное действие [1].

Для придания гелю терапевтической активности в его структуру был введен сульфаниламид, обладающий бактериостатическим эффектом.

Известно, что на разных стадиях заживления раны обладают различным pH [2]. На стадии начала воспалительного процесса водородный показатель смещен в кислую сторону; на стадии регенерации и в случае хронических ран – в щелочную.

В работе была исследована кинетика набухания ПКМ в воде и в растворах фосфатных буферов с заданными значениями pH: 7.9, 7.2, 5.8. Получены зависимости степени набухания от времени в различных средах, определены механизмы и коэффициенты диффузии. Диффузия в воде происходит по нефиковскому (аномальному) механизму; кинетика набухания описывается моделью псевдопервого порядка. Диффузия в растворах с заданным значением pH происходит по механизму малой диффузии Фика; кинетика набухания описывается моделью псевдвторого порядка.

Наибольшая степень набухания достигается при наибольшем pH. Это связано с образованием в буферном растворе полиакрилата калия, который является сильным электролитом. Взаимное отталкивание депротонированных карбоксильных групп приводит к растяжению пространственной структуры полимерной сетки, что способствует более высокой способности к набуханию.

### **Литература**

1. Dolmatov V., Shames A. Detonation nanodiamonds: from synthesis theory to application practice // Image Journal of Advanced Materials and Tech. 2021. Vol. 6 P. 54-80
2. Ali S., Yosipovitch G. Skin pH: from basic science to basic skin care // Acta Dermatovenerologica. 2013. Vol. 93. No. 3. P. 261-267





## Микрочастицы полимеров в природной среде и методика их выделения

Давыдова Н.К.<sup>1</sup>, Мальцев Г.С.<sup>1</sup>

Магистранка, 1 курса магистратуры

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Геологический факультет, Москва, Россия

E-mail: [nikol.davydova2017@yandex.ru](mailto:nikol.davydova2017@yandex.ru)

Полимерные материалы используются в различных отраслях экономики, а также в повседневной жизни. Производство пластмассы растет с каждым годом, по данным [1] в 1950 году оно составляло примерно 2 млн тонн, а к 2018 году увеличилось до 359 млн тонн. Частицы микропластика (1 мкм < МП < 5 мм) обнаружены в самых разных природных средах, включая поверхностные и подземные воды. Поскольку пластмасса разлагается довольно долго (до 1 млн лет), возникает проблема ее переработки и утилизации, что приводит к росту полимерных отходов. В результате разрушения пластикового мусора образуются частицы микро- и нанопластика (1-1000 нм), которые благодаря значительной удельной поверхности и входящим в молекулярную структуру полимеров гидрофобным радикалам могут сорбировать и переносить тяжелые металлы и стойкие органические загрязнители.

Для изучения МП в природной среде необходимо: отобрать пробу, подготовить пробу для анализа; провести идентификацию микрочастиц. В зависимости от исследования отбор проб проводится по одной из стратегий: выборочной, концентрирующей или полнообъемной. Согласно работе [2] процесс пробоподготовки включает в себя: сушку отобранных проб, просеивание, жидкое перекисное окисление, плотностное разделение (флотация), фильтрацию. Перекисное окисление применяется для химического очищения пробы от лабильного органического вещества. Процесс плотностного разделения основывается на различии удельных плотностей микрочастиц полимеров и частиц грунта (удельная плотность большинства пластиков 0.8–1.7 г/см<sup>3</sup>, песка и других отложений 2.65 г/см<sup>3</sup>) и выполняется для выделения микрочастиц полимеров из общей пробы.

Для визуального детектирования микрочастиц применяются методы стереомикроскопии, флуоресценции, атомно-силовой, просвечивающей и сканирующей микроскопии. Аналитические методы, применяемые для идентификации: термический анализ (DSC, TGA, ru-GC-MS) – идентификация по температурам фазовых переходов; рамановская спектроскопия – по длине волны излучения; инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) – по уникальным для каждого вещества спектрам [3].

Содержание микропластика сильно варьирует в поверхностных водах суши: от минимального 0,004 шт/м<sup>3</sup> (МП 0.3-5 мм) в устье Северной Двины до максимального 26 000 шт/м<sup>3</sup> (МП 10-960 нм) в озерах Западной Сибири. В донных отложениях диапазон концентрации составляет от 14 шт/кг сухого веса (СВ) (МП 0.06-5 мм) в Ладожском озере до 52107 шт/кг СВ (МП 0.174-5 мм) в Онежском озере. Согласно данным по 98 озерам мира, в природных средах преобладают микрофрагменты и микроволокна, а химический состав представлен PP и PE [4].

### Литература

1. Rogers W.-C., Jin-Yong Lee. Microplastic pollution in soil and groundwater: a review // Environmental Chemistry Letters. 2021. 19:4211-4224.
2. Зобков М.Б., Есюкова Е.Е. Микропластик в морской среде: обзор методов отбора, подготовки и анализа проб воды, донных отложений и береговых наносов // Океанология. 2017. Т. 58. № 1. С. 149-157.
3. Казак Е. С., Филимонова Е. А., Преображенская А. Е. Микро- и нанопластик в природных водах России и проблемы его определения. // Вест. Моск. ун-та. 2022. №6. С. 110-124
4. Dusaucy J., Gateuille D., Perrette Y., Naffrechoux E. (2021). Microplastic pollution of worldwide lakes // Environ. Pollut. Vol. 284. Art. 117075.





**Синтез сополимеров стеарилметакрилата с азотсодержащими виниловыми мономерами и применение их в качестве депрессорных присадок к гидроочищенному дизельному топливу**

*Долганов Е.Д., Павловская М.В., Гришин Д.Ф.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

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

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

Развитие автомобильного транспорта и техники, работающей на дизельном двигателе, способствуют росту производства дизельного топлива, которое должно удовлетворять современным экологическим требованиям. В этой связи и с учетом климатических условий нашей страны остро стоит проблема производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами с целью обеспечения устойчивой работы двигателя при экстремально холодных температурах. Наиболее эффективным способом улучшения низкотемпературных характеристик топлива является использование депрессорных присадок, основу которых составляют высокомолекулярные соединения. На отечественных нефтеперерабатывающих заводах в качестве таких присадок применяют дорогостоящие импортные добавки на основе сополимера винилацетата с этиленом, а также высокомолекулярные соединения, синтезированные на базе высших алкил(мет)акрилатов с мономерами, содержащими в своем составе полярные группы и гетероатомы (кислород, азот и др.). Для эффективной работы депрессорной присадки немаловажным фактором является молекулярно-массовые характеристики, а также состав синтезируемых сополимеров, целенаправленное регулирование которых возможно методами контролируемой радикальной полимеризации.

Методом контролируемой радикальной полимеризации по механизму присоединения-фрагментации были синтезированы сополимеры на основе стеарилметакрилата (СМА) с N-замещенными алифатическими и циклическими акриламидами (N-винилпирролидон, N-изопропилакриламид и N,N-диметилакриламид) в широком диапазоне мономерных смесей. В качестве передатчика цепи и регулятора молекулярно-массовых характеристик был использован 2-цианоизопропилдодецилтретиокарбонат. Синтезируемые сополимеры характеризуются узким молекулярно-массовым распределением, что свидетельствует о протекании сополимеризации в контролируемом режиме. Дисперсность синтезированных образцов на глубоких степенях превращения составляет 1.4-1.7. Методом  $^1\text{H}$  ЯМР – спектроскопии были определены составы синтезируемых сополимеров и определены относительные активности мономеров.

Исследовано влияние ряда синтезированных сополимеров на низкотемпературные свойства гидроочищенного дизельного топлива. Установлено, что синтезируемые образцы оказывают значительное влияние на депрессорные свойства при вовлечении их в топливо при концентрациях от 200 до 1600 ppm. Депрессорный эффект температуры застывания составляет  $21^\circ\text{C}$ . С целью применения присадки на основе сополимера СМА и N-винилпирролидона в качестве комплексной к дизельному топливу, нами было изучено её влияние на термоокислительные свойства топлива. Установлено, что сополимер способен улучшать данный показатель при концентрации вводимой присадки на уровне 1600 ppm.

Таким образом, сополимеры на основе стеарилметакрилата с азотсодержащими виниловыми мономерами, синтезированные в условиях контролируемой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи, могут представлять практический интерес как комплексные присадки, одновременно улучшающие ряд эксплуатационных характеристик дизельного топлива, в частности его низкотемпературные и термоокислительные свойства.



## Разработка электропроводящих трехмерных композитов на основе природных полимеров для биомедицинских применений.

Дорогая А.И.<sup>1</sup>, Шарикова Н.А.<sup>2</sup>, Столярова Д.Ю.<sup>2</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>Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

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

Высокопористые материалы играют важную роль в формировании новых тканей, регуляции функций клеток и доставке питательных веществ, поэтому их часто используют в регенеративной медицине. Такие композиты должны быть биосовместимыми, нетоксичными, а их архитектура способствовать клеточной адгезии, пролиферации, миграции и дифференцировке клеток.

По литературным данным в настоящее время для создания высокопористых биосовместимых композитов используют целлюлозу, желатин, хитозан, обладающие всеми необходимыми свойствами. Предполагается, что такие материалы выполняют роль временной подложки –каркаса или матрикса при естественном восстановлении тканей, не оказывая стимулирующего действия на пролиферацию и дифференцировку клеток [1].

Одним из перспективных методов, улучшающих регенерацию тканей, является электростимуляция. Использование данного метода с электропроводящими матриксами позволяет контролировать внешние параметры сигнала (продолжительность, интервал и интенсивность воздействия), а также совмещать с другими физическими и химическими методами стимуляции клеток [2]. Электростимуляция в сочетании с электропроводящими матриксами способствует усилению клеточной адгезии и пролиферации клеток эпидермиса, остецитов, нейрональных, мышечных тканей [1].

В данной работе разработан метод получения высокопористых электропроводящих композиционных материалов на основе ацетата целлюлозы с добавлением терморасширенного графита (ТРГ) и аминированного графена: от 1 до 40% от массы полимера. Структуру и электрофизические характеристики полученных композитов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1) и широкополосной импедансной спектроскопии. По результатам механических испытаний построены графики зависимости модуля Юнга от концентрации ТРГ и аминированного графена.

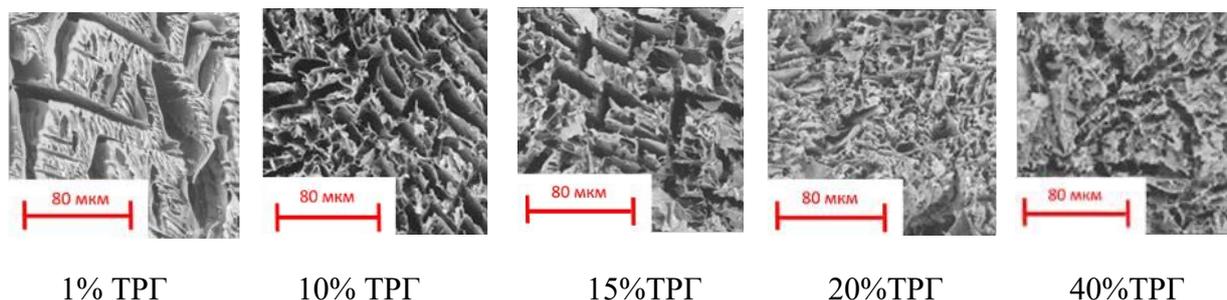


Рис. 1. изображение структуры композитов.

Выполнено при финансовой поддержке Госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

### Литература

1. Marsudi M. A., Ariski R. T., Wibowo A. et all // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. №. 21. P. 11543.
2. Романов А. О. // Вестник ВИТ «ЭРА». 2021. Т. 2. №. 4. С. 15.

**Неоднородности в водных растворах термочувствительных ПНИПАМ-НТБА:  
применение спектроскопии электронного парамагнитного резонанса***Душкова Л.С., Зубанова Е.М.**Студент, 2 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [ldushkova05@gmail.com](mailto:ldushkova05@gmail.com)*

Термочувствительные полимеры представляют собой полимеры, претерпевающие фазовый переход «клубок-глобула» в полярных жидкостях при изменении температуры. Наиболее распространены полимеры с нижней критической температурой растворения (НКТР): ниже данной температуры они растворимы, а выше образуют нерастворимые полимерные глобулы. Одним из важнейших применений термочувствительных полимеров является возможность получения клеточных пластов, так как ряд таких полимеров, прежде всего поли-(N-изопропил)акриламид (ПНИПАМ), адгезивен для клеток при температурах выше НКТР, а понижение температуры позволяет получать клеточные пласты за счет растворения полимера ниже НКТР. Для улучшения клеточной адгезии при физиологических температурах вместо ПНИПАМ используют блок-сополимеры (N-изопропил)акриламида с более гидрофобным мономером (N-третбутил)акриламидом (НТБА)[1].

Такие методы исследования водных растворов полимеров и взаимодействия полимеров с водой, как турбидиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, не дают информацию о микронеоднородностях в растворах полимеров. Однако метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в рамках методики спинового зонда позволяет изучить полярность и вязкость внутри глобулы, динамику образующихся в ходе перехода «клубок-глобула» неоднородностей.

В данной работе обсуждается структура неоднородностей в растворах сополимеров ПНИПАМ-НТБА с различным содержанием НТБА. В качестве спинового зонда использовался нитроксильный радикал ТЕМПО. При температурах ниже НКТР спектр зонда в водном растворе полимера соответствует быстрому вращению нитроксильного радикала. При повышении температуры гидрофобный зонд захватывается глобулой, при этом интенсивность спектра ЭПР уменьшается из-за широкого сигнала зонда в глобуле, который начинает заметно проявляться температурах выше 50 °С. С помощью ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в качестве «тушителей» сигнала быстровращающихся молекул ТЕМПО за счет спин-обменного взаимодействия были получены спектры радикала в глобуле. С использованием спектроскопии ЭПР образование неоднородностей в растворе ПНИПАМ-НТБА наблюдали уже при температурах на 2-3 °С ниже НКТР, установленной методами турбидиметрии и ДСК. Математическое моделирование зарегистрированных спектров ЭПР позволило получить магнитно-резонансные (константы сверхтонкого взаимодействия) и динамические (времена вращательной корреляции) параметры, а также доли радикалов в глобулах в зависимости от температуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 24–23–00196).*

**Литература**

1. Frolova A., Ksendzov E., Kostjuk S., Efremov Y., Solovieva A., Rochev Y., Timashev P., Kotova S. Thin Thermoresponsive Polymer Films for Cell Culture: Elucidating an Unexpected Thermal Phase Behavior by Atomic Force Microscopy // *Langmuir*. 2021. Vol. 37 (38). P. 11386-11396.





## Исследование продуктов полимеризации пропиленоксалата под действием октаноата олова (II)

*Егорова А.А., Якимов Н.П.*

*Студент, 1 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: [alexandra.is.listening@gmail.com](mailto:alexandra.is.listening@gmail.com)*

Сложные полиэфиры активно используются в биомедицине при создании систем для доставки лекарств. Главным их преимуществом по отношению к карбоцепным полимерам заключается в способности к гидролитической деструкции в теле человека. При этом, изменяя скорость деструкции полимера, можно варьировать скорость высвобождения лекарства, включенного в полимерный носитель. Скорость гидролиза полиэфира можно модулировать за счет подбора химической структуры мономера или соотношения мономерных звеньев в случае сополимера, что было успешно продемонстрировано на примере сополимеров ликтида и гликолида. Однако, для терапии некоторых заболеваний необходимо очень быстрое высвобождение лекарства. В таких случаях более эффективными могут оказаться быстро-гидролизующиеся полимеры, полученные из других кислот. К таким полиэфирам относятся полиоксалаты, которые можно получить в ходе поликонденсации или полимеризации с раскрытием цикла под действием кислот Льюиса [1]. Несмотря на потенциальную возможность получения полиоксалатов с заданной архитектурой, полимеризация циклических оксалатов изучена слабо.

Цель данной работы состояла в проведении полимеризации циклического пропиленоксалата под действием октаноата олова (II) и изучении продуктов полимеризации. При проведении полимеризации наблюдалось выделение белого осадка, нерастворимого в органических растворителях, но растворимый в концентрированной соляной кислоте. Исходя из предположения о том, что в ходе реакции может образоваться оксалат олова (II), это вещество было синтезировано в ходе неорганического синтеза. Полученный образец сравнили с осадком, образующимся в ходе полимеризации, с помощью термогравиметрии и рентгенофазового анализа. Полученные данные свидетельствуют о том, что образующийся в реакционной смеси осадок является оксалатом олова (II). С помощью иодометрического титрования было определено количество выделяющегося осадка.

Исследование органических продуктов полимеризации с помощью гель-проникающей хроматографии показало, что помимо полимера в реакционная смесь содержит непрореагировавший мономер и олигомерную фракцию. Среднечисловая молекулярная масса синтезированного полимера составила порядка  $10^4$ . С помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса была определена равновесная конверсия полимеризации, которая составила около 96% при 100 °С. Таким образом, было показано, что реакция полимеризации пропиленоксалата под действием октаноата олова идет с высоким выходом и сопровождается образованием оксалата олова (II).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-23-00119).*

### Литература

1. S. J. Holland, B. J. Tighe, P. L. Gould. Polymers for biodegradable medical devices. 1. The potential of polyesters as controlled macromolecular release systems // J. Control. Release 1986. Vol. 4, P. 155–180.



## Функционализация камедей для ковалентного присоединения ванкомицина при создании стоматологических гелей для лечения пародонтита

Ершова М.Д., Сатаева А.Р., Дятлов В.А., Бергман Ю.Э., Коростелева Д.А.,  
Мясникова М.Е., Сульповар М.Л., Кордюкова А.П., Кутнер М.С.

Студент 4 курса бакалавриата

Российский Химико-Технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: ershovaMD@yandex.ru

Пародонтит – группа тяжелых заболеваний в стоматологии, вызванных сочетанием бактериальной инфекции и аутоиммунного воспаления. Успешное лечение возможно при условии применения локальных лекарственных форм антибиотиков пролонгированного действия в виде гелевых препаратов в сочетании с традиционной терапией инъекционными формами антибактериальных и противовоспалительных средств.

Настоящая работа посвящена химической функционализации камедей путем их периодатного окисления по реакции Малапрада с образованием диальдегидполисахаридов и изучению возможности применения полученных гелевых носителей в качестве основы антибактериальных препаратов для лечения пародонтита в стоматологии.

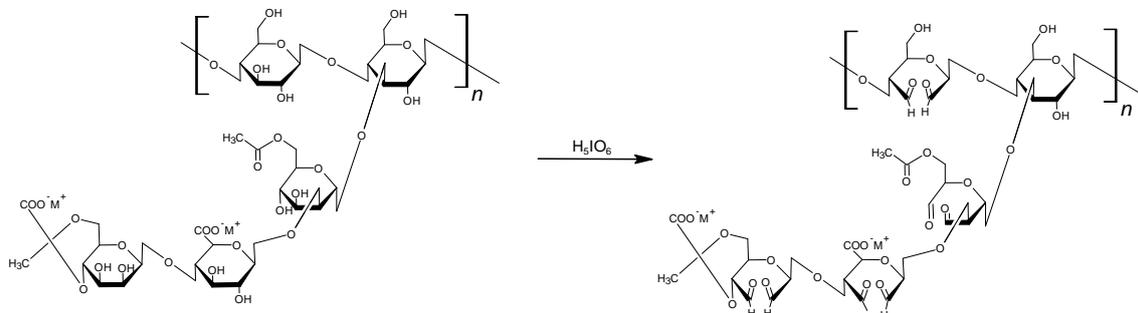


Рис. 1. Окисление на примере ксантановой камеди

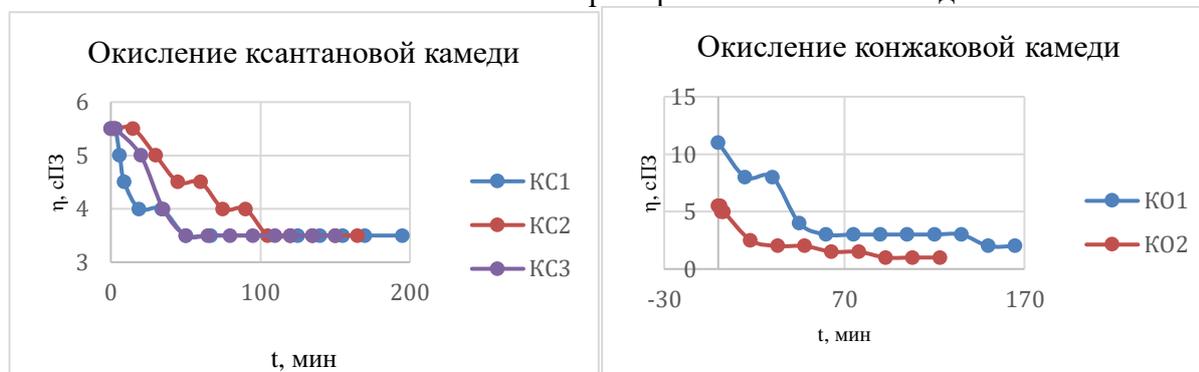
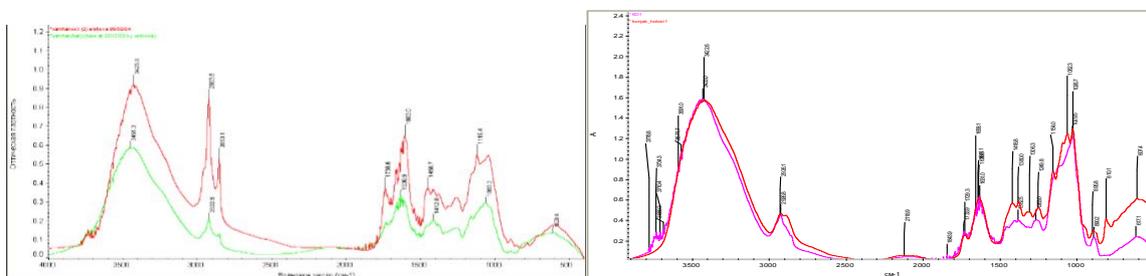


Рис.2. Изменение динамической вязкости в процессе реакции окисления



Функционализированные полисахариды содержат до 76 мол. % альдегидных групп в виде циклических полуацеталей.



## Синтез катионных микрогелей на основе поли-N-изопропилакриламида и изучение свойств их комплекса с анионными липосомами для адресной доставки лекарств

*Жванская Е.С.<sup>1</sup>, Кожунова Е.Ю.<sup>1,2</sup>, Ефимова А.А.<sup>2</sup>, Абрамова Т.А.<sup>2</sup>*

*Студент, 4 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, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: 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 поведение комплекса крупных катионных микрогелей с малыми анионными липосомами. Благодаря своей структуре липосомы способны захватывать как гидрофильные, так и гидрофобные соединения: первые растворяются во внутреннем резервуаре воды, вторые проникают в липидный бислой. Это делает липосомы перспективной системой для доставки лекарственных средств [2]. Используются термочувствительные микрогели, коллапсирующие при ее повышении, что влечет за собой разрушение адсорбированных на них липосом и, следовательно, высвобождение лекарства, загруженного в липосомы. Второй исследуемый механизм отдачи препарата – временное разупорядочивание мембраны липосом, в составе которых присутствует рН-чувствительный элемент.

Синтезированы микрогели путём сополимеризации НИПА и диаллилдиметиламмоний хлорида (ДАДМАХ), который несёт положительный заряд. На их основе получены комплексы с липосомами первого типа (10 % кардиолипин – анионный липид, 90 % фосфатидилхолин) и второго типа (10 % кардиолипин, 5 % 3-(4-Бутил-1Н-1,2,3-триазалил)-5β-холан-24-овая кислота – рН-переключатель, 85 % фосфатидилхолин).

Гидродинамические радиусы липосом, микрогелей и комплексов определялись методом динамического светорассеяния. Микрогели показывают свойство коллапсировать при температуре 32 °С, что ниже температуры человеческого тела. Комплексообразование не препятствует этому.

Формирование комплекса подтверждалось измерением дзета-потенциала частиц путём микроэлектрофореза: отмечена нейтрализация поверхностного заряда микрогеля при добавлении к их дисперсии раствора липосом. Определено число заряженных групп микрогеля, эффективно участвующих в образовании комплекса.

При помощи кондуктометрии испытывается отклик на внешние стимулы (температура и рН) комплекса микрогелей с липосомами, заполненными низкомолекулярным электролитом.

*Работа выполнена в рамках проекта «Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений» (№ АААА-А21-121011990022-4).*

### Литература

1. Plamper, F. A.; Richtering, W. Functional Microgels and Microgel Systems // Acc. Chem. Res. 2017, 50 (2), 131–140.
2. Allen T.M., Cullis P.R. Liposomal drug delivery systems: From concept to clinical applications // Adv. Drug Deliv. Perspect. Prospects. 2013. Vol. 65, № 1. P. 36–48.





## Изучение свойств геля на основе альгината натрия, метилурацила, аллантаина и сока алоэ для медико-биологического применения

**Жигачева М.С.**

*Аспирант 3 года обучения*

*ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет генетики, биотехнологии и инженерии имени Н.И. Вавилова», Саратов, Россия*

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

На данный момент для исследователей особый интерес представляется получение отечественных биоразлагаемых гидрогелевых композиций на основе природных полисахаридов, обладающих ранозаживляющим, антибактериальным, гемостатическим, трансдермальным и пролонгированным действием [1]. Одними из наиболее перспективных объектов являются раневые покрытия и мягкие лекарственные формы на основе альгинатов. Они представляют собой оптимальную среду для размножения и миграции раневых клеток, ускоряют регенерацию поврежденных участков ткани и кожи, обволакивая и тем самым защищая от раздражающего действия внешней среды [2]. Дополнительно, в полученную матрицу геля удастся ввести лекарственные вещества, обеспечивая комплексный подход к лечению и сокращению времени заживления [3].

Ранее нами был получен гель на основе альгината натрия с метилурацилом, аллантаином и соком алоэ [4]. В данной работе следовало изучить токсичность, ранозаживляющее и раздражающие действия. Эксперименты проводились по всем правилам и нормам на лабораторных животных (белые крысы, кролик). Для изучения ранозаживляющей активности металлическим стержнем диаметром 10 мм делали искусственный ожог, предварительно введя животных в ингаляционный наркоз с помощью эфира - изофлуран. После чего рану ежедневно обрабатывали исследуемым гелем и отмечали динамику лечения. Раздражающее действие изучали согласно ГОСТу ИСО 10993-10-2009. На заранее выбритый участок шерсти на 4 часа прикладывали аппликации исследуемого геля и контроля, после чего регистрировали результаты. Изучение токсичности проводили путем перорального введения геля в организм лабораторного животного и наблюдения за его состоянием.

В результате экспериментов, было установлено, что полученный гель не является токсичным, не обладает раздражающим действием (на протяжении 5-ти суток не обнаружено никакой кожной реакции). Также была выявлена хорошая ранозаживляющая активность. Уже на 5-е сутки на месте ожога образовался струп (корка), а полное заживление было отмечено на 23-е сутки.

Таким образом, можно сделать вывод, что гель на основе альгината натрия с метилурацилом, аллантаином и соком алоэ является перспективной мягкой лекарственной формой для медико-биологического применения.

### Литература

1. Хвостов М.В., Толстикова Т.Г., Борисов С.А., Душкин А.В. Применение природных полисахаридов в фармацевтике // Биоорганическая химия. 2019. Т.45. №6. С.563-575
2. Ковальская Г.Н., Михалевич Е.Н., Колмакова Е.С. Гели как лекарственная форма в государственной фармакопее XIV издания, нормативно-правовых актах Минздрава России и государственном реестре лекарственных средств // Вопросы обеспечения качества лекарственных средств. 2020. №1(27). С. 76-85.
3. Морозов А.М., Сергеев А.Н., Сергеев Н.А. и др. Использование современных раневых покрытий в местном лечении ран различной этиологии // Современные проблемы науки и образования. 2020. № 2.
4. Жигачева М.С. Разработка медико-косметического геля на основе альгината натрия // Аграрная наука-2022: сб. статей Всероссийской конференции молодых исследователей 22-24 ноября 2022г./ под ред. В.И. Трухачева, А.В. Шитиковой. – М.: Изд-во РГАУ – МСХА. 2022. С. 653-655.



## Люминесцентные свойства макромолекулярных металл-полимерных комплексов европия на основе поли-*N*-винилпирролидона

*Жидоморова К.А.<sup>1</sup>, Сивцов Е.В.<sup>1</sup>, Еремин А.В.<sup>2</sup>*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Институт высокомолекулярных соединений НИЦ КИ, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: zhidomorovak@gmail.com*

Введение комплексов редкоземельных элементов в полимерную матрицу, образуя металл-полимерные комплексы (МПК), позволяет получать материалы, обладающие комбинацией важных свойств как полимера, так и комплекса металла. Настоящая работа посвящена исследованию люминесценции и определению квантового выхода МПК европия  $[\text{Eu}(\text{Phen})_2]^{3+}$  с полимерами производными поли-*N*-винилпирролидона (ПВП): гидролизированным ПВП ( $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{-HPVP}$ ), содержащим 5%  $[\text{Eu}(\text{Phen})_2]^{3+}$ , сополимером *N*-винилпирролидона и кротоновой кислоты ( $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{-PVP-KK}$ ) с 16%  $[\text{Eu}(\text{Phen})_2]^{3+}$ , сополимером *N*-винилпирролидона с *N*-виниламидоэтантарной кислотой ( $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{-HPVP-VAA}$ ) с 50%  $[\text{Eu}(\text{Phen})_2]^{3+}$ .

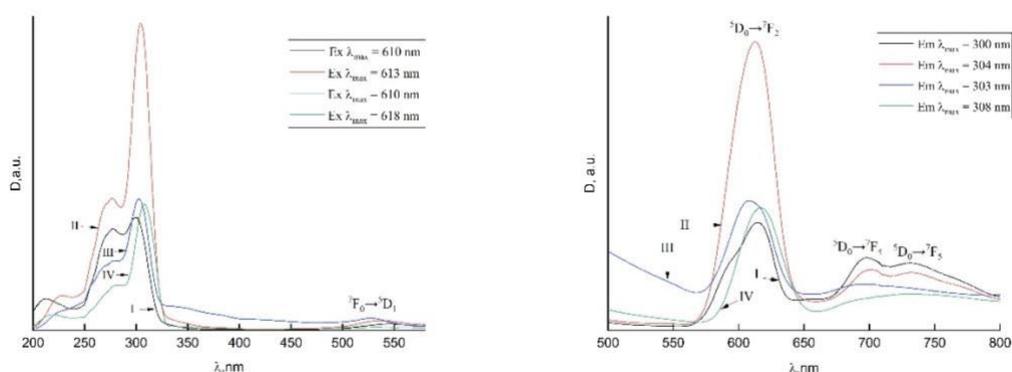


Рис. 3. Спектры возбуждения (слева) и спектры испускания (справа) люминесценции  $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Br}_3$  (I),  $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{-HPVP}$  (II),  $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{-PVP-KK}$  (III),  $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{-HPVP-VAA}$  (IV) в  $\text{MeOH}$   $T = 298 \text{ K}$

Измерение спектров возбуждения (рис. 1. слева) проводилось при облучении длиной волны  $\approx 610 \text{ nm}$ . Интенсивная, широкая полоса возбуждения около  $300 \text{ nm}$  характеризует электронный переход  $\pi \rightarrow \pi^*$  лиганда фенантролина. Кроме того, можно наблюдать слабый пик при  $535 \text{ nm}$ , обусловленный  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  переходом в  $\text{Eu}^{3+}$ . Спектры испускания люминесценции были получены путем облучения максимальной длиной волны  $\approx 300 \text{ nm}$ . В спектре обнаружены переходы  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  ( $J=2,4,5$ ), характерные для иона  $\text{Eu}^{3+}$ , с  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  переходом в качестве доминирующей полосы красного излучения. Для комплекса  $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Br}_3$  можно заметить переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  ( $\approx 590 \text{ nm}$ ), ввиду этого был определен коэффициент асимметрии  $R$  ( $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$ ).  $R$  составляет 1.6, что указывает на низкосимметричную координационную среду вокруг  $\text{Eu}^{3+}$ . Относительный квантовый выход люминесценции ( $Q_p$ ) определялся методом эталонного красителя (в качестве эталона был использован родамин 6Ж). В таблице 1 представлены значения квантового выхода для комплекса европия и МПК, измеренные при комнатной температуре.

Таблица 1. Относительный квантовый выход, измеренный в растворе,  $Q_p$  (%)

Соединение	$Q_p$ , %
$\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Br}_3$	13,4
$\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{-HPVP}$	74,5
$\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{-PVP-KK}$	19,3
$\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{-HPVP-VAA}$	10,7



## Компьютерное моделирование комплексов пептидов различной топологии с ПАВ

*Жолудев С.И., Петровский В.С.*

*Аспирант, 2 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 актуальной задачей полимерной науки. Клеи, успешно выполняющие схожие задачи в других областях человеческой деятельности, зачастую не подходят для биомедицинского приложения, поскольку в данном случае необходима не только хорошая когезия и адгезия материала к поверхности, но также - биоразлагаемость и биосовместимость[1]. Подходящим решением задачи могло бы стать выделение противоположно заряженных полипептидов из живых организмов для получения коацерватного комплекса, однако на текущий момент подобный подход оказывается технически сложным для реализации[2]. Перспективной альтернативой является создание комплекса на основе искусственных полипептидов, аминокислотная последовательность которых практически повторяет природные аналоги. В данном направлении особый 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 происходит при добавлении 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.

В данной работе при помощи пакета программ GROMACS проводилось атомистическое моделирование поведения линейных, кольцевых[4], звездообразных полипептидных цепочек и цепей с градиентным распределением заряда, а также их комплексов с молекулами ПАВ в водном растворе. Осуществление силовых экспериментов, заключающихся в вытягивании одного из полипептидов из комплекса, позволило исследовать изменение прочности комплекса в зависимости от длины полипептида и топологии. Таким образом, основным итогом представляемой работы является получение информации о влиянии топологии сверхзаряженных несвернутых полипептидов (СНП) на когезионные свойства комплекса СНП-ПАВ, что вызывает интерес не только 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 гранта РФФ № 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.
4. Petrovskii, V.S., Zholudev, S.I., Potemkin, I.I. Linear and ring polypeptides complexed with oppositely charged surfactants: the cohesion of the complexes as revealed in atomistic simulations // Soft Matter. 2024, №20(2), p. 388-396.





## Влияние типа полимера на ионную проводимость твёрдых полимерных электролитов для литий ионных источников тока

Завидов О.В., Ревенков А.Р.

Аспирант, 3 год обучения

Волгоградский государственный технический университет,  
химическо-технологический факультет, Волгоград, Россия

E-mail: z0139@vk.com

Твёрдые полимерные электролиты считаются перспективной заменой жидким электролитам, так как они способны работать с металлическим литием в качестве анода, что значительно повышает ёмкость электрохимической ячейки, а также способствует повышению пожаро- и взрывобезопасности аккумуляторов [1]. Но есть один параметр, по которому этот тип электролита уступает другим – его ионная проводимость находится на сравнительно низком уровне до  $1 \cdot 10^{-4}$  См/см.

Среди способов повышения ионной проводимости перспективным считается использование в качестве матрицы смесей полимеров, которые в присутствии соли лития, образуют особую микроструктуру, способствующую повышению данного показателя [1].

Целью работы являлось установление зависимости ионной проводимости от типа использованных полимеров в смесевой матрице при создании плёнки электролита растворным способом с использованием соли бис(трифторметансульфонил)имида лития (LiTFSI) в качестве донора ионов, и диметилформамида в качестве растворителя.

На рисунке 1 представлены значения ионной проводимости составов с полимерами в различных массовых соотношениях, включающих поливинилиденфторид (ПВДФ), полиметилметакрилат (ПММА), полипропилен карбонат (ППК), полиэтиленоксид (ПЭО), гидрированный бутадиен-нитрильный каучук (ГБНК).

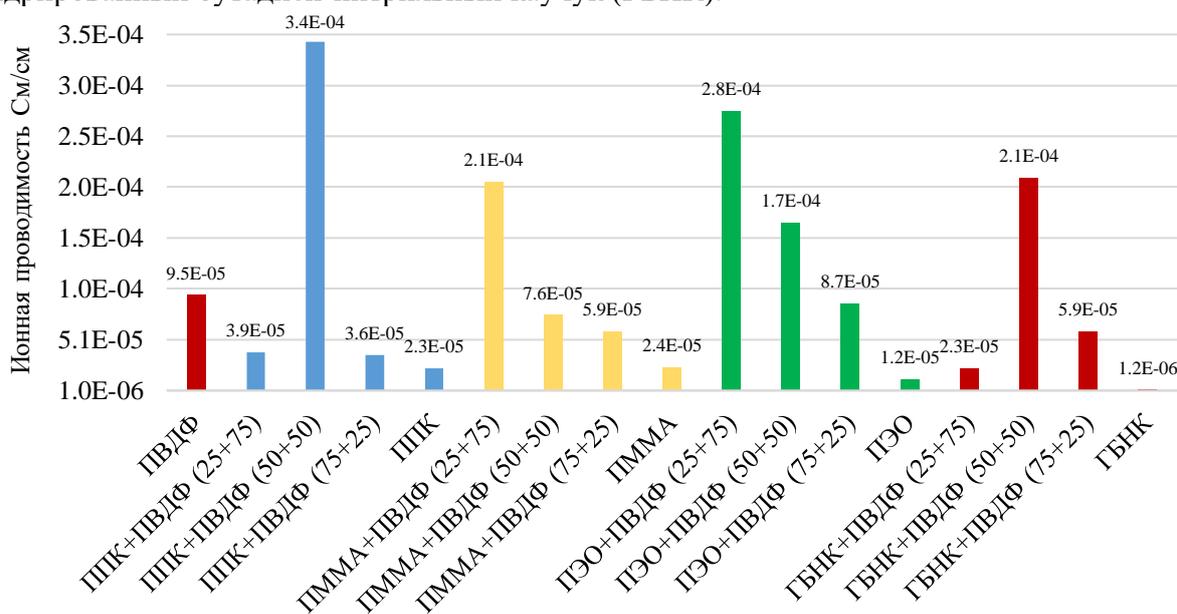


Рис. 1. Зависимость ионной проводимости от типа полимерной матрицы в смесевых электролитах

Показано, что при комнатной температуре (23 °С) для смесей ПВДФ с ПММА и ПВДФ с ПЭО максимум ионной проводимости наблюдается при соотношениях полимеров 3:1 с избытком поливинилиденфторида со значениями  $2.1 \cdot 10^{-4}$  и  $2.8 \cdot 10^{-4}$  См/см соответственно, а для смесей ПВДФ с ППК и ПВДФ с ГБНК при соотношении полимеров 1:1 со значениями  $3.4 \cdot 10^{-4}$  и  $2.1 \cdot 10^{-4}$  См/см соответственно.

### Литература

1. Vocharova V., Sokolov A.P. Perspectives for Polymer Electrolytes: A View from Fundamentals of Ionic Conductivity // Macromolecules. 2020. Vol. 53, № 11. P. 4141–4157.





## Сорбционные характеристики мезопористых полимерных материалов на основе гидрофобного полиэтилена

Звонова А.А., Чаплыгин Д.К., Сорочинская С.А., Копнов А.Ю., Аржакова О.В.

*Студентка 5 курса специалитета*

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

*E-mail: [aleksandra.zvonova@chemistry.msu.ru](mailto:aleksandra.zvonova@chemistry.msu.ru)*

В последнее время одной из важных проблем современного материаловедения является создание пористых полимерных материалов. Высокая удельная поверхность, кинетика сорбции и сорбционная емкость позволяют использовать пористые сорбционные материалы для решения целого ряда экологических проблем, таких как, очистка воды от различных веществ (нефтепродуктов, масел, солей) и ликвидация загрязнения других природных сред. К полимерным сорбентам предъявляются такие требования, как высокая удельная поверхность и гидрофобность, низкая плотность, способность к удерживанию сорбата при удалении сорбента с рабочих объектов, простота и дешевизна получения и утилизации, устойчивость к воздействию химических реагентов, возможность регенерации и работы в широком диапазоне температур. Одним из эффективных современных методов создания сорбентов с высокоразвитой поверхностью наноразмерного уровня является структурно-механическая модификация полимерных пленок по механизму крейзинга [1,2].

В данной работе использован способ получения мезопористых полимерных материалов на основе гидрофобного полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) путем деформирования в присутствии двухфазных эмульсий типа «масло-в-воде» с высоким содержанием воды (более 95%). Полученные полимерные матрицы изучены современными физико-химическими методами, такими как сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия, а также, методом низкотемпературной сорбции азота. Определены объемная пористость ( $W$ ) и средний размер пор ( $R_{\text{пор}}$ ):  $W = 45 \%$ ,  $R_{\text{пор}} = 5.5$  нм для ПЭВП и установлена зависимость структурно-морфологических свойств получаемых матриц от степени деформации пленок.

Способность к сорбции чистого декана, олеиновой кислоты, подсолнечного масла, масла хельбы, дизельного масла и бензина измеряли гравиметрическим методом с помощью аналитических весов. Кинетика сорбции изучалась при выдерживании образцов в чистых растворах и бинарных водных эмульсиях сорбированных веществ. На основании кинетических кривых сорбции проведена оценка механизма процесса: сорбция углеводородов и масел пленками ПЭВП оптимально описывается моделью псевдо-второго порядка. Диффузия в порах сорбента контролирует общую скорость процесса. Поверхностная диффузия, внешний массоперенос между твердой и жидкой фазами и диффузия в порах сорбента вносят свой вклад в общую скорость процесса – сорбция протекает в смешанно-диффузионном режиме.

Показано, что мезопористые полимерные материалы на основе ПЭВП являются эффективными сорбентами с высокой сорбционной емкостью и избирательностью сорбции по отношению к широкому кругу масел и могут быть эффективно использованы в качестве сорбентов, как для очистки воды от загрязняющих веществ, так и для направленного извлечения ценных масел.

### Литература

1. А. Л. Волынский Н.Ф.Б. Новый подход к созданию нанокомпозитов с полимерной матрицей // Высокомолекулярные соединения Серия С. 2011. Т. 53, № 7. 2011. Р. 1203–1216.
2. Bayburdov T.A., Shipovskaya A.B. Polymeric Sorbents for the Collection of Oil and Oil Products from the Surface of Reservoirs: a 2000–2017 Review of the Russian-language Literature (Part 3) // Izv. Saratov Univ. New Ser. Ser. Chem. Biol. Ecol. 2018. Vol. 18, № 3. Р. 285–298.





## Синтез конъюгатов полилактид-б-полиэтиленгликоля с красителем Су5.5 для получения флуоресцентно-меченых наночастиц

Иваненко А.Д.<sup>1,2</sup>, Пучкова Ю.А.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт, ИНБИКСТ, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: antoninaiv2001@mail.ru

Создание систем доставки лекарственных средств (ЛС) к целевому органу уже долгое время является актуальным предметом исследований. Большой интерес для разработки частиц-носителей ЛС представляют амфифильные сополимеры полиэтиленгликоль-б-полилактид (mPEG-PLA) ввиду их биосовместимости и стабильности полученных на их основе частиц [1]. Актуальной задачей этой области исследований является анализ механизмов проникновения частиц в клетки, кинетики их накопления и биораспределения. Одним из эффективных неинвазивных методов для исследования частиц *in vivo* является флуоресцентная визуализация в ближнем инфракрасном диапазоне [2]. Для возможности визуализации в состав частиц должен входить флуоресцентный краситель. Химическое связывание красителя с сополимером, на основе которого будут получены носители, исключает возможность его преждевременного высвобождения и обеспечивает однозначность интерпретации результатов. Одним из факторов, определяющих эффективность визуализации, является оптимальный выбор красителя. В организме человека основными оптическими поглотителями являются гемоглобин и вода, которые поглощают свет с длинами волн менее 650 нм и более 900 нм, соответственно. Диапазон длин волн от 650 до 900 нм, называемый «окном прозрачности» биологической ткани, характеризуется существенно меньшим оптическим поглощением и рассеянием света, и является оптимальным диапазоном для флуоресцентной визуализации.

Целью работы является синтез конъюгата полиэтиленгликоль-б-полилактида с флуоресцентным красителем для получения на его основе меченых наночастиц и исследований *in vivo*. Реакцию конъюгирования проводили между гидроксильной группой блок-сополимера mPEG<sub>113</sub>-PLA и карбоксильной группой цианинового красителя Су5.5 в условиях этерификации по Штеглицу в растворе метиленхлорида при комнатной температуре в инертной атмосфере. Для оценки степени конъюгации были получены спектры поглощения растворов Су5.5 с различной концентрацией в тетрагидрофуране и построена зависимость величины оптической плотности характерного пика поглощения при 680 нм от концентрации красителя. Для подтверждения структуры и определения степени конъюгации использовали комплекс методов: ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопии.

Установлено, что краситель в составе конъюгата сохраняет свои свойства, а эффективность конъюгирования в данных условиях, рассчитанная по калибровочной кривой, составила порядка 70 %. Присутствие характерных сигналов на <sup>1</sup>H ЯМР-спектре также подтверждает ковалентное связывание цианинового красителя с полимером. Методом наноосаждения будут получены и охарактеризованы частицы из смеси mPEG<sub>113</sub>-PLA с разным содержанием конъюгата для оценки влияния красителя на самоорганизацию и определения оптимального содержания красителя для исследований *in vitro* и *in vivo*.

Работа выполнена при поддержке госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

### Литература

1. Suk J.S., et al. PEGylation as a strategy for improving nanoparticle-based drug and gene delivery // *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2016, Vol. 99, P. 28 - 51.
2. Shuai Q., et al. Selection of fluorescent dye for tracking biodistribution of paclitaxel in live imaging // *Colloids Surf. B*, 2019, Vol. 181, P. 872–878.





## Влияние радиационного облучения на физико-химические характеристики и кинетику гидролиза наночастиц поли(лактида-гликолида) в водной среде

*Иванов И.А., Кулебякина А.И., Григорьев Т.Е.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Московский физико-технический институт, Москва, Россия*

*E-mail: cool.ivanovigor2001@ya.ru*

Наночастицы на основе биосовместимого и биоразлагаемого сополимера поли(лактида-гликолида) (PLGA) представляют собой перспективную форму инкапсулирования радиоизотопов для радиоконтрастирования и препаратов лучевой терапии [1]. Однако данных по систематическому исследованию разложения радиомаркированных PLGA наночастиц очень мало. Целью данной работы было изучение влияния параметров радиационного воздействия на физико-химические характеристики PLGA частиц в водном растворе.

В работе методом нанопреципитации [2] были получены водные дисперсии наночастиц PLGA, стабилизированных поливиниловым спиртом (PVA), диаметром 150 нм и с концентрацией 10 мг/мл. Была приготовлена серия образцов водной дисперсии частиц PLGA/PVA в пластиковых флаконах, которые были подвергнуты радиационному воздействию с различной суммарной дозой от 127 до 3 кГр. Молекулярную массу PLGA до и после облучения определяли методом гелепроникающей хроматографии. Гидродинамический диаметр частиц контролировали методом динамического светорассеяния.

Обнаружили, что с увеличением суммарной дозы молекулярная масса полимера в водной дисперсии закономерно снижается. Так облучение минимальной дозой 3 кГр не приводит к уменьшению молекулярной массы PLGA (68 кДа). Увеличение суммарной дозы до 23 кГр вызывает снижение молекулярной массы PLGA до 47 кДа. Отметим, что аналогичное значение молекулярной массы было получено для образца сухого полимера PLGA, подвергнутого облучению такой же дозой. Последующее увеличение суммарной дозы облучения приводит к снижению молекулярной массы PLGA вплоть до олигомерных остатков. Гидродинамический диаметр частиц после облучения суммарной дозой 10 кГр снижается со 146 нм до 137 нм.

В работе изучали кинетику гидролиза наночастиц PLGA/PVA в водной дисперсии при комнатной температуре после облучения суммарной дозой 10 кГр, определяя молекулярную массу PLGA и гидродинамический диаметр. Сравнили полученные результаты с кинетикой разложения наночастиц PLGA/PVA в аналогичных условиях, но без облучения.

*Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» № ИП4.3.*

### Литература

1. Fazilet Zumrut Biber Muftuler. A perspective on PLGA encapsulated radio agents// Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (2023) 332:511–515
2. Govender T. et al. PLGA nanoparticles prepared by nanoprecipitation: drug loading and release studies of a water soluble drug //Journal of controlled release. – 1999. – Т. 57. – №. 2. – С. 171-185.





## Структура и физико-механические свойства смесей эпоксидного олигомера с кристаллизующимися веществами различной природы

*Ильина С.О.,<sup>1,2</sup> Горбунова И.Ю.,<sup>1</sup> Ильин С.О.<sup>2</sup>*

*Аспирант, 2 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)*

Преимуществом фазопереходных материалов является их способность к обратимым высокоэнергетическим переходам, позволяющим многократное накопление и высвобождение тепловой энергии. Однако плавление фазопереходного агента при высоких температурах вызывает потерю формы, делая актуальным ее сохранение. В работе предложено распределить фазопереходный агент в объеме жесткой полимерной матрицы – шитом эпоксидном олигомере. Целью являлся поиск оптимального сочетания эпоксидного олигомера, отвердителя, фазопереходного агента и его стабилизатора для получения наиболее эффективного аккумулятора тепловой энергии.

Было использовано несколько видов кристаллизующихся агентов различной природы – пальмовое и кокосовое масла [1], парафин, стабилизированный асфальтенами [2], и нафталин. В процессе работы были установлены границы растворимости фазопереходных агентов и эпоксидной среды, проведены реологические исследования свойств неотвержденных систем, оценены физико-механические и теплофизические свойства систем до и после отверждения, а также исследована их микроструктура.

Системы, содержащие растительные масла, в условиях высокотемпературного отверждения претерпевают фазовый распад вследствие роста молекулярной массы полимера. В результате происходит формирование мелкодисперсной масляной фазы, что позволяет равномерно распределить фазопереходный агент в шитой полимерной среде. Кроме того, полученные материалы можно использовать в качестве антифрикционных благодаря самосмазыванию поверхности при износе материала. При исследовании систем, содержащих парафин, установлена возможность применения асфальтенов в качестве стабилизирующего агента, позволяющего диспергировать до 45 % расплавленного парафина в эпоксидной среде с созданием устойчивых дисперсий. Однако по теплоаккумулирующей способности наибольшую эффективность показал нафталин вследствие наибольшей предельной концентрации в эпоксидной среде, большего размера дисперсной фазы и, как результат, большей степени кристалличности. В целом фазопереходные агенты можно ранжировать следующим образом по предельной степени кристалличности получаемого фазопереходного материала: кокосовое масло (1.5 %), парафин (8.5 %), пальмовое масло (13.1 %) и нафталин (28.1 %).

### Литература

1. Plyina, S.O., Gorbunova, I.Y., Makarova, V.V., Kerber, M.L., Plyin, S.O. Self-Lubricating and Shape-Stable Phase-Change Materials Based on Epoxy Resin and Vegetable Oils // *Polymers*. 2023. Vol. 15. P. 4026.
2. Plyina, S.O., Vlasova, A.V., Gorbunova, I.Y., Lukashov, N.I., Kerber, M.L., Plyin, S.O. Epoxy Phase-Change Materials Based on Paraffin Wax Stabilized by Asphaltenes // *Polymers*. 2023. Vol. 15. P. 3243.



## Оптические сенсоры на аммиак на основе поли-(3,4-этилендиокситиофена), электроосажденного в присутствии фталоцианинатов меди и цинка

*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*

Детектирование аммиака представляется актуальной задачей в связи тем, что он является важным элементом промышленности и производства, но в то же время высоко токсичен.

Слои поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ), благодаря своей способности изменять электронное состояние при воздействии окислительно-восстановительных газов, могут использоваться в качестве функциональных слоев в оптических сенсорах на аммиак.

В данной работе проведено сравнительное исследование электрохимического синтеза ПЭДОТ в присутствии водорастворимых окта(3',5'-дикарбоксифенокси)фталоцианинатов цинка и меди. Они обладают 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.

Исследования электронной и химической структуры методами электронной спектроскопии в УФ-видимой-ближней ИК областях и спектроскопии комбинационного рассеяния показали, что фталоцианинат во всех случаях входит в состав композита с ПЭДОТ. Установлено, что использование фталоцианината меди приводит к более высокому содержанию последнего в пленках композитов ПЭДОТ, чем в случае использования фталоцианината цинка.

Полученные пленки были использованы в качестве функциональных слоев в оптических сенсорах на аммиак. Исследования показали, что все пленки демонстрируют чувствительность к аммиаку в пределах ПДК рабочей зоны. Наилучшие характеристики были получены для пленок ПЭДОТ с фталоцианинатом меди.

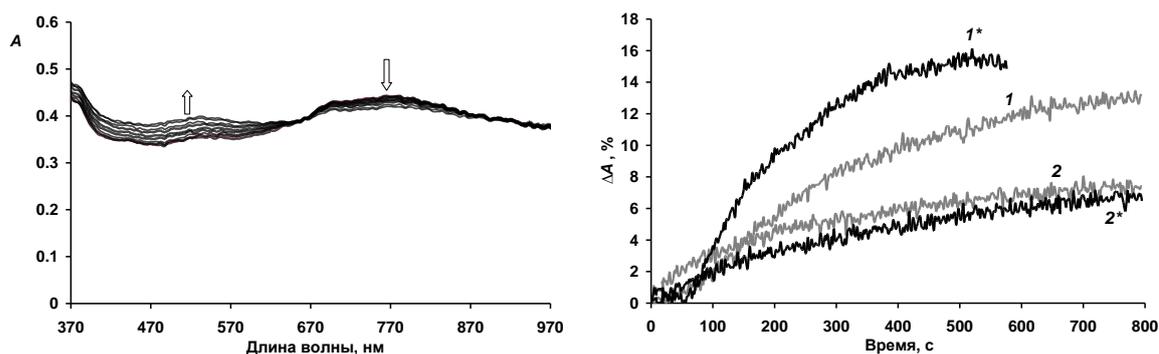


Рис. 1. Изменение спектров оптического поглощения пленки ПЭДОТ с (а) и оптические отклики пленок на 500 нм (б) ПЭДОТ с фталоцианинатом цинка (1 и 1\*) и ПЭДОТ с низкомолекулярным электролитом (2 и 2\*), обработанных в парах 25 ppm NH<sub>3</sub>.

**Возможности комбинаторного анализа для изучения структуры ионотропных гелей****Казанцева М.А., Касперович А.В.***Студент 1 курса**НИУ «Высшая школа экономики», Московский институт электроники и математики,  
Москва, Россия**E-mail: [masha353kazan@gmail.com](mailto:masha353kazan@gmail.com)*

Материалы, приготовленные на основе полисахаридов природного происхождения, включающих в свой состав активные функциональные группы, способные к сорбции тяжелых металлов и различных загрязнителей, являются перспективными материалами для очистки и восстановления окружающей среды. Одним из способов создания подобных материалов на основе анионных полиэлектролитных цепей биополимеров является их сшивание катионами поливалентных металлов. На примере ион-индуцированного образования металл-альгинатных гидрогелей показаны возможности использования методов комбинаторики для изучения структур, возникающих при самосборке биополимерных цепей. Рассмотрено образование плоских зон соединения из альгинатных цепей, состоящих из двух типов структурных звеньев (М и G), присутствующих в неравном количестве и образующих нерегулярные последовательности в каждой биополимерной цепи. Показано, что структура и свойства получаемых гелей в значительной степени зависят не только от вида сшивающих катионов, т.е. от связей, возникающих при комплексообразовании металл/альгинат, но и от возможных вариантов относительного расположения звеньев соседних полимерных цепей, определяемых исходным составом (отношением М/G) используемого альгината. В рамках «egg-box» модели ассоциации биополимерных цепей установлена возможность возникновения не менее семи вариантов различных ячеек, к которым катионы различных двухвалентных металлов имеют свои особые предпочтения, оставляя часть ячеек незанятыми [1,2]. Показано, что, изучение распределения катионов металлов по «egg-box» ячейкам даст возможность оценить возникающее структурообразование и его особенности в каждом конкретном случае, а также предсказать возможные варианты сорбционных явлений [2,3]. Разработанный ранее алгоритм расчета вероятностей появления определенных ячеек для  $M/G = 3/2$  [1] модифицирован и обобщен на случай большого числа взаимодействующих полимерных цепей с произвольным отношением звеньев М/G. С помощью модифицированного алгоритма рассчитаны вероятности образования различных «egg-box» ячеек и найдены их теоретические зависимости от отношения М/G, т.е. от состава исходного альгината, что позволило сравнить теоретические расчеты с экспериментальными данными для альгинатов различного происхождения. На основе литературных данных и выведенных формул, рассмотрены возможности заполнения конкретных биополимерных ячеек двухвалентными катионами. Указано, что приведенный алгоритм расчета вероятностей легко обобщается на случай более сложных структур, состоящих большего числа звеньев. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 23-64-10020.

**Литература**

1. Makarova A.O., Derkach S.R., Khair T., Kazantseva M.A., Zuev Y.F., Zueva O.S. Ion-Induced Polysaccharide Gelation: Peculiarities of Alginate Egg-Box Association with Different Divalent Cations // *Polymers*. 2023. Vol. 15. P. 1243.
2. Zueva O.S., Khair T., Kazantseva M.A., Latypova L., Zuev Y.F. Ions-Induced Alginate Gelation According to Elemental Analysis and a Combinatorial Approach // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. Vol. 24. P. 16201.
3. Zueva O.S., Khair T., Derkach S.R., Kazantseva M.A., Zuev, Y.F. Strontium-Induced Gelation of Sodium Alginate in the Presence of Carbon Nanotubes: Elemental Analysis and Gel Structure // *J. Compos. Sci.* 2023. Vol. 7. P. 0286.



## Микроструктурирование шероховатости поверхности с помощью селективного нанесения пористых полиметакрилатов

*Карцев Д.Д., Шарапенков Э.Г., Лукьянов И.М., Прилепский А.Ю.*

*Аспирант, 1 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)*

Пористые полиметакрилаты, получаемые методом разделения фаз, демонстрируют широкий спектр применения благодаря возможности варьирования пористости, химии поверхности и смачиваемости при изменении мономерного состава. В свою очередь, микроструктурирование свойств поверхности используется для создания устройств миниатюризации биологических и химических экспериментов [1]. На примере пористых полимеров НЕМА-EDMA было показано микроструктурирование смачиваемости. Известные подходы к созданию паттернов смачивания на основе пористых полиметакрилатов предполагают селективную химическую модификацию готового полимерного субстрата. Таким образом невозможно микроструктурирование других свойств полимера помимо смачиваемости.

В настоящей работе мы представляем новый метод создания паттернов на основе НЕМА-EDMA и других пористых полиметакрилатов, который позволяет проводить микроструктурирование смачиваемости, шероховатости и химии поверхности. Наш подход основан на селективной адгезии наносимого полимера к поверхности субстрата, которая осуществляется за счет применения паттернов из омнифобного материала [2]. При полимеризации метакрилатного состава между двух стекол, на одно из которых был заранее нанесён паттерн из антиадгезионного материала, часть полимера остаётся прикреплённой к смачиваемым областям паттерна. (Рис. 1А)

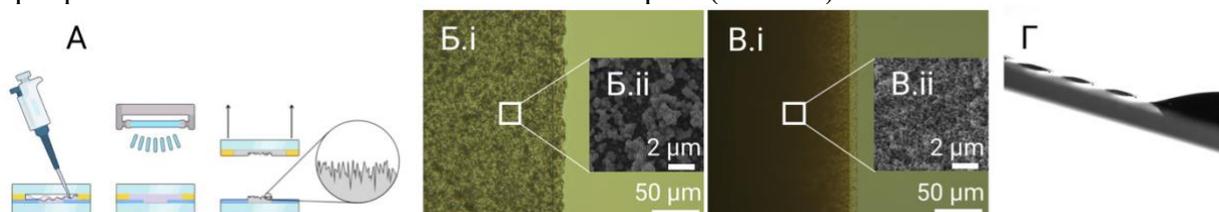


Рис. 1. А Схема селективного нанесения пористых полиметакрилатов; Б.i, В.i

Изображение с оптического микроскопа границ полиметакрилатных структур с различной пористостью; Б.ii, В.ii Изображение СЭМ полиметакрилатных структур с различной пористостью; Г Нанесение жидкости методом бегущей капли на паттерн.

В ходе исследований было описано получение паттернов из полимеров с различной пористостью, а также шероховатостью и химией поверхности. (Рис. 1Б-В) Было изучено разрешение метода, а также морфология наносимых микроструктур. Мы установили, что смачиваемость омнифобного материала не изменилась в ходе создания паттерна. На это указывают значения гистерезиса контактного угла и краевых углов смачивания для серии растворителей. Указанные растворители наносились на паттерны в виде массива капель методом бегущей капли. (Рис. 1Г) Также мы провели эксперименты по созданию паттернов из живых клеток (C2C12). Было показано, что применение НЕМА-EDMA увеличивает адгезию клеток, заключенных внутри смачиваемых областей.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №22-73-00111*

### Литература

- Feng W., Ueda E., Levkin P.A. Droplet Microarrays: From Surface Patterning to High-Throughput Applications // *Advanced Materials* – 2018, Vol. 30, Iss. 20, No. 1706111.
- Kartsev D.D., Sharapenkov E.G., Prilepskiy A.Y., Lukyanov I.M., Klaving A.V., Goltaev A., Mozharov A., Dvoretckaia L., Mukhin I., Levkin P. Fabrication of Omniphobic-Omniphilic Micropatterns using GPOSS-PDMS Coating // *Advanced Materials Interfaces* - 2023, Vol. 10, No. 16, pp. 2300156



**Получение конъюгатов фолиевой кислоты и фосфата декстрана**  
**Ковбаса М. А.<sup>1</sup>, Шевченко М.А.<sup>2,3</sup>, Пристромова Ю. И.<sup>1,2,3</sup>, Огородников В.Э.<sup>1,2,3</sup>,  
Юршинович Т.Л.<sup>2,3</sup>, Бычковский П.М.<sup>2,3</sup>**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь*

<sup>3</sup>*Учебно-научно-производственное республиканское унитарное предприятие «УНИТЕХПРОМ БГУ», Минск, Республика Беларусь*

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

Фолиевая кислота, или витамин В<sub>9</sub>, сверхэкспрессируется на множестве типах раковых опухолей (встречаемых в таких видах онкологии, как рак яичников, легких, эндометрия, почек, груди, мочевого пузыря и мозга), что позволяет использовать её для более точной доставки противораковых лекарств, в частности, цитостатиков, в рамках химиотерапии.

В качестве матрицы для прививки фолиевой кислоты использовался модифицированный полисахарид (фосфат декстрана), который характеризуется биосовместимостью, биodeградируемостью, высокой сорбционной емкостью по отношению к низко- и высокомолекулярным биологически активным веществам, а также малой токсичностью [1]. Подобные свойства делают данное сочетание идеальной основой для противоопухолевого препарата.

Задачей настоящего исследования стало получение конъюгатов фолиевой кислоты и фосфата декстрана. Синтез конъюгатов проводился путем растворения реагентов в ДМСО, активацией фолиевой кислоты при помощи дициклогексилкарбодиимида, 4-диметиламинопиридина и дальнейшим соединением реагентов в реакционную смесь при постоянной температуре 30 °С с активным перемешиванием в отсутствие света. Получение различных по содержанию фолиевой кислоты модифицированных образцов регулировали временем проведения реакции, а также составом реакционной смеси.

Были получены конъюгаты фолиевой кислоты и фосфата декстрана с различным содержанием фолиевой кислоты (от 0.1252 г/г до 0.4671 г/г) с выходом продукта до 86 %. Содержание фолиевой кислоты определялось спектрофотометрическим методом при 380 нм относительно стандартного раствора.

Было установлено, что по мере увеличения времени реакции возрастает содержание фолиевой кислоты до предельного для данного соотношения значения по кинетике обратимой реакции.

*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)*

#### **Литература**

1. Sergey O. Solomevich, Uladzislau E. Aharodnikau, Egor I. Dmitruk, Pavel A. Nikishau, Pavel M. Bychkovsky, Daria A. Salamevich, Guohua Jiang, Kirill I. Pavlov, Yanfang Sun, Tatiana L. Yurkshtovich, Chitosan – dextran phosphate carbamate hydrogels for locally controlled co-delivery of doxorubicin and indomethacin: From computation study to in vivo pharmacokinetics, International Journal of Biological Macromolecules. 228, 273-285 (2023).





## Исследование влияния концентрации стабилизирующего агента на параметры наночастиц на основе биоразлагаемого сополимера D,L-лактида и гликолида

Коньшина Е.А.<sup>1,2</sup>, Атаманова А.А.<sup>1,3</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Московская область, Россия

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: [konshina.ea@phystech.edu](mailto:konshina.ea@phystech.edu)

В настоящее время поли(лактид-со-гликолид) (ПЛГА) сополимеры, получаемые сополимеризацией лактида (ЛА) и гликолида (ГК), и материалы на их основе представляют значительный интерес для исследователей благодаря способности к биodeградации до нетоксичных продуктов (CO<sub>2</sub> и воды), биосовместимости, а также регулируемым в процессе синтеза физико-химическим свойствам. Нано- и микрочастицы на основе ПЛГА зарекомендовали себя как перспективные системы адресной доставки лекарственных средств, характеризующиеся высокой сорбционной емкостью, контролируемой скоростью высвобождения загруженного вещества и длительным сроком циркуляции в организме. Характеристики ПЛГА частиц: размер, поверхностный заряд, стабильность, эффективность загрузки пр., – можно контролировать путем изменения не только молекулярного состава сополимера, но и параметров процесса получения частиц.

В данной работе синтезировали ПЛГА сополимер с мольным соотношением ЛА и ГК звеньев, равным 75:25 мол. %, со средневесовой молекулярной массой  $M_w = 68000$  г/моль и индексом полидисперсности  $ИП = 1.9$ . В качестве катализатора использовали субсалицилат висмута. Водные дисперсии ПЛГА наночастиц готовили наноосаждением в присутствии стабилизатора поли(винилового спирта) (ПВС) ( $M_w = 30000-70000$  г/моль, гидролизованый 87–90%). Для этого органическую фазу (раствор сополимера в ацетоне) добавляли к водной (раствору ПВС в воде), ацетон испаряли при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 4 ч. Полученные водные дисперсии частиц дважды очищали от несвязанного стабилизатора центрифугированием (40000g, 23°C, 30 мин). Целью работы является установление зависимости параметров ПЛГА наночастиц (величины гидродинамического диаметра ( $D_h$ ), ИП по размерам и электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала)) на всех этапах их получения от концентрации водной фазы. Показано, что  $D_h$  ПЛГА частиц составляет ~140–160 нм и слабо зависит от изменения концентрации ПВС ( $C_{ПВС}$ ) в воде от 2.5 до 25 мг/мл при постоянной концентрации органической фазы ( $C_{ПЛГА} = 5$  мг/мл). Величина ИП ПЛГА частиц, не превышающая 0.2, меняется нелинейно с увеличением  $C_{ПВС}$ . Абсолютная величина  $\zeta$ -потенциала ПЛГА частиц уменьшается от  $-11.1 \pm 0.1$  до  $-5.1 \pm 1.0$  мВ при возрастании  $C_{ПВС}$ . Показано, что частицы термодинамически стабильны в широком диапазоне концентраций (от 1 до 0.001 мг/мл). Также исследовано влияние концентрации крио-протектора D(-)-маннитола на способность ПЛГА частиц к лиофилизации и последующему ре-диспергированию в воде.

Полученные зависимости параметров ПЛГА частиц от  $C_{ПВС}$  позволили установить оптимальное соотношение сополимер:стабилизатор, которое обеспечивает формирование стабильных наноразмерных частиц с  $ИП < 0.2$ , способных к лиофилизации и ре-диспергированию до исходных размеров, перспективных для применения в биомедицине в рамках контролируемой доставки лекарственных препаратов.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» (п.2.1 «Разработка технологических решений по созданию новых полимерных и гибридных материалов»).





## Создание антибактериальных мезопористых нанокompозитов на основе полимерных матриц и циклодекстринов.

*Копнов А.Ю., Копнова Т.Ю., Якупова Л.Р., Аржакова О.В*

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*E-mail: [kopnov2000@yandex.ru](mailto:kopnov2000@yandex.ru)*

В свете современных вызовов и угроз, стоящих перед обществом, разработка антибактериальных полимерных материалов представляет собой неотъемлемый компонент научного прогресса и технологического развития. Важность этого направления исследований обусловлена не только растущей угрозой распространения инфекционных заболеваний и эпидемий, но и необходимостью обеспечения высоких стандартов гигиены в различных сферах жизни, от медицины и общественных учреждений до промышленности и бытового использования. В данном контексте исследования по разработке антибактериальных полимерных материалов представляют собой актуальное и перспективное направление, вносящее значительный вклад в современную науку и общественное благополучие.

В исследовательской работе впервые представлен уникальный метод создания антибактериальных полимерных материалов. Часто возникают трудности с эффективным и равномерным введением антибактериальных добавок в наноразмерном состоянии в полимерную матрицу из-за различных причин, включая термодинамическую несовместимость компонентов. Использование циклодекстрина (ЦД), который обладает гидрофильной поверхностью и гидрофобной полостью для включения лекарственных молекул [1], помогает преодолеть эти проблемы и увеличивает антибактериальную активность материала.

Представлен метод получения пористых полимерных материалов с использованием универсальной стратегии крейзинга. Этот метод позволяет создавать мезопористые полимерные матрицы из разнообразных полимеров, включая такие как полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ), которые широко применяются в современной промышленности.

Этот метод изготовления обходится без применения токсичных растворителей и высоких температур, что помогает сохранить высокую активность антибактериальных материалов. В ходе исследования были проанализированы материалы, полученные из пленок ПЭВП и волокон ПЭТФ. Для создания мезопористых матриц из пленок ПЭВП, они подвергались деформации в гептане на 200% и фиксировались при отжиге в изометрических условиях. Пористость материала достигла около 40%, с порами размером 15-20 нм. Волокна ПЭТФ подвергались деформации на семиточечном изгибном устройстве, чтобы получить систему с высокой плотностью крейзов, а затем растягивались в н-бутаноле на 100% для создания мезопористой структуры. Антибактериальные добавки вводились путем пассивного влажного импрегнирования в растворе левофлоксацина (ЛФ).

Была проанализирована динамика высвобождения левофлоксацина (ЛФ) из материала. С использованием метода равновесного диализа (PBS, pH 7.4, 37°C) было показано, что в течение первых 45 минут освобождается до 15% ЛФ, а за 7 дней — менее 30%.

Для проверки эффективности антибактериального воздействия материала на твердую среду с распределенной бактериальной культурой использовались пленки ЛФ/ПЭВП заданного размера. Эффективность для *Lactobacillus plantarum* 8P-A3 A = 78±5 мм<sup>2</sup>/мкг, а для *Escherichia coli* ATCC 25922 A = 420±20 мм<sup>2</sup>/мкг.

### Литература

1. Davis ME, Brewster ME. Cyclodextrin-based pharmaceuticals: Past, present and future // Nat. Rev. Drug Discov., 2004, 3(12), 1023–1035.



**Первый гребнеобразный сополимер полиэтил-2-цианоакрилата и декстрана**  
*Коростелева Д.А.<sup>1</sup>, Мясникова М.Е.<sup>1</sup>, Сульповар М.Л.<sup>1</sup>, Кривобородов Е.Г.<sup>1</sup>, Ершова М.Д.<sup>1</sup>, Сатаева А.Р.<sup>1</sup>, Кордюкова А.П.<sup>1</sup>, Костандян Е.С.<sup>1</sup>, Дятлов А.В.<sup>3</sup>, Серегина Т.С.<sup>1</sup>, Дятлов В.А.<sup>1,2</sup>*

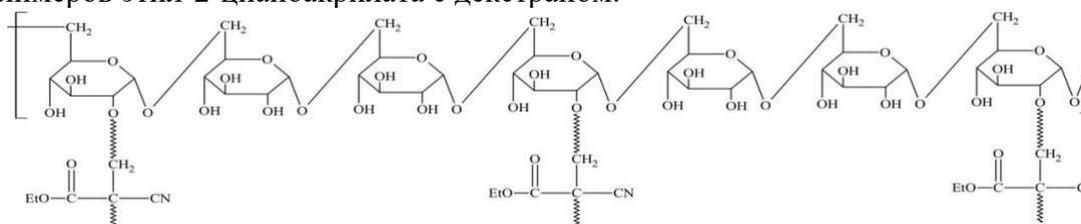
<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

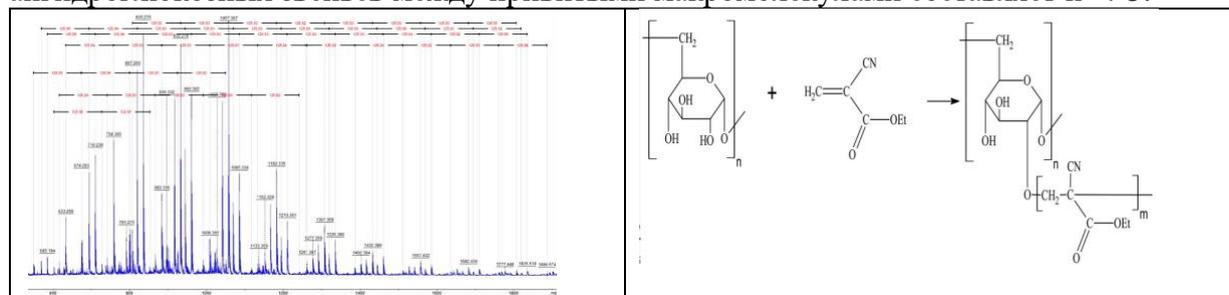
<sup>3</sup> *The Hebrew University of Jerusalem, Israel*

*E-mail: [darinakoros87@mail.ru](mailto:darinakoros87@mail.ru)*

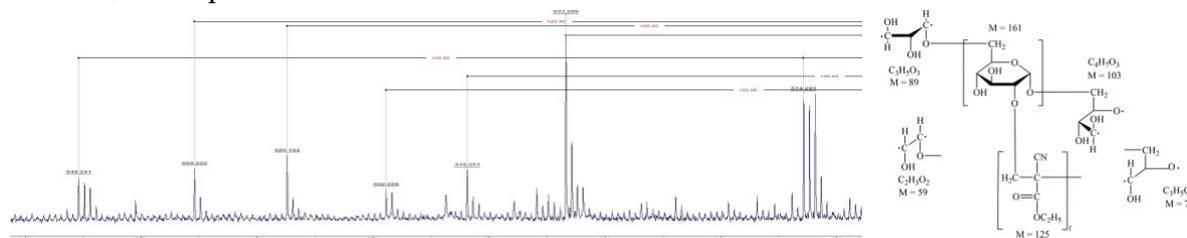
Анионная полимеризация эфиров 2-цианоакриловой кислоты является уникальным примером образования акриловых полимеров в реакции, инициируемой следовыми количествами воды без использования каких-либо катализаторов ускорителей или радикальных инициаторов. Это позволило использовать их в качестве основы многочисленных мгновенных клеевых композиций, включая адгезивы медицинского назначения. Двойная связь в молекуле этил-2-цианоакрилата сильно поляризована. Этим объясняется легкость инициирования его анионной полимеризации, однако чрезвычайная высокая реакционная способность вызвала затруднения в синтезе сополимеров с другими типами мономеров и полимеров. В настоящей работе синтезирован новый тип привитых сополимеров этил-2-цианоакрилата с декстраном.



Реакцию проводили в водной среде с использованием полисахарида с  $M_w=50\pm 5$  кДа. Степень полимеризации цианоакрилата в привитом сополимере  $m=3-10$ . Полученный сополимер растворим в воде и по результатам элементного анализа молярное соотношение звеньев полиэтил-2-цианоакрилата и ангидроглюкозных звеньев декстрана составляет 0,75:1. По данным MALDI TOF масс спектрометрии усредненное число ангидроглюкозных звеньев между привитыми макромолекулами составляет  $k=4-5$ .



В результате фрагментации макромолекул при лазерной десорбции разрыв ангидроглюкозных звеньев происходит преимущественно по ацетальным связям, C2–C3 и C3–C4 связям между вицинальными гидроксильными группами. Синтезированные вещества являются первыми представителями привитых гребнеобразных сополимеров этил-2-цианоакрилата.





## Гиалуроновые наночастицы для транспорта различных веществ, обладающих физиологической активностью

*Костандян Е.С., Будушина Е.М., Мендруль В.В., Дятлов В.А.*

*Аспирант, 1 год обучения*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия*

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

В последнее время все больший интерес представляют наноразмерные системы для адресной доставки различных лекарственных средств, генов, вакцин, белков и ферментов. Особенно актуально использование наночастиц для транспортировки физиологически активных веществ, трудно поддающихся дозированию и обладающих низкой устойчивостью. Инкапсулирование лекарственных препаратов внутрь частиц позволяет повысить их биодоступность и биораспределение, а также способствует улучшенному проникновению биологически активного вещества в клетку-мишень [1].

К настоящему времени широко известно и используются множество наночастиц различной органической и неорганической природы. Полимерные наночастицы обладают уникальными свойствами и широко используются в биомедицине в качестве транспортных систем [2]. Наиболее актуальным является использование природных полисахаридов в качестве основы для создания наноразмерных систем доставки лекарств. Они нетоксичны, биоразлагаемы, гидрофильны и безопасны. А благодаря наличию большого количества функциональных групп по всей макромолекулярной цепи, полисахариды могут быть легко модифицированы для получения различных производных.

Гиалуроновая кислота является важнейшим полисахаридом, содержится во внеклеточном матриксе живых существ и является незаменимым компонентом, обеспечивающим такие важные функции организма как регулирование дифференциации и миграции клеток и заживление ран [3].

Настоящая работа посвящена синтезу и характеристике наноразмерных частиц на основе сшитой высокомолекулярной гиалуроновой кислоты. В качестве сшивающего агента использовался 1,4-бутадиол диглицидиловый эфир (БДДЭ). Частицы были получены в двухфазной системе, образованной водными растворами двух несмешивающихся полимеров. В качестве второго полимера, выполняющего роль дисперсной среды, был использован раствор высокомолекулярного поливинилпирролидона. Структуру продуктов определяли методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса и MALDI-TOF-масс-спектрометрии. Размер частиц определяли методом динамического рассеяния света. Форму частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что синтезированные частицы имеют сферическую форму и их размер варьируется в диапазоне от 100 до 200 нм. Синтезированные наноразмерные частицы на основе сшитой гиалуроновой кислоты являются перспективными и многообещающими кандидатами для создания на их основе транспортных систем доставки разнообразных веществ, обладающих биологической активностью.

### Литература

1. Liu Z., Jiao Y., Wang Y., Zhou C., Zhang Z. (2008). Polysaccharides-based nanoparticles as drug delivery systems // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2008. Vol. 60. P. 1650-1662.
2. Bodnar M., Daroczi L., Batta G., Bako J., Hartmann J., Borbely J. Preparation and characterization of cross-linked hyaluronan nanoparticles // *Colloid and Polymer Science*. 2009. Vol. 287. P. 991-1000.
3. Crucho C. I., Barros M. T. Polymeric nanoparticles: A study on the preparation variables and characterization methods // *Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 80. P. 771-784.



**Получение редокс-активных полисилоксанов по реакции гидросилилирования****Кочева А.Н., Дерябин К.В., Исламова Р.М.***Студент, 2 курс магистратуры**Санкт-Петербургский государственный университет,**Институт химии, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [kocheva-nastya@mail.ru](mailto:kocheva-nastya@mail.ru)*

Полисилоксаны — гибкие, биоинертные, термостойкие полимеры, обладающие диэлектрическими свойствами. Для придания им редокс-активности в силоксановую цепь вводят электроактивные группы, в частности, ферроценильные- и кобальтоцениевые [1, 2]. Согласно литературным данным, металлоцен-содержащие полимеры могут быть использованы как биосенсоры, катализаторы, актуаторы, антистатические покрытия и электрохромные устройства [1, 3].

Наряду с азид-алкиновым циклоприсоединением, гидротиилированием и ацилированием аминов, одним из возможных способов введения фрагментов металлоценов в полисилоксаны является реакция гидросилилирования — присоединение силанов по кратным связям. С помощью этой реакции были синтезированы циклические и линейные олигосилоксаны с ферроценильными группами [3]. В данной работе проведены реакции гидросилилирования между винилферроценом и полиметилгидросилоксаном, а также гексафторфосфатом этинилкобальтоцена и полиметилгидросилоксаном в различных растворителях в присутствии катализатора Карстедта. Мольное соотношение группы Si–H к производным металлоценов составило 2:1 и 1:1. Структура полученных сополимеров была доказана методами жидкостной ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ . Мониторинг реакций был осуществлён по исчезновению в ЯМР-спектрах сигнала Si–H, появлению сигналов  $\text{CH}_2\text{--CH}_2$  для ферроценил-содержащих полисилоксанов и  $\text{CH}=\text{CH}$  для кобальтоцений-содержащих полисилоксанов. С помощью ЯМР-спектроскопии было показано, что реакция преимущественно идёт против правила Марковникова. Посредством циклической вольтамперометрии было показано, что синтезированные металлоцен-содержащие полисилоксаны обладают редокс-свойствами.

*Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект 95408157). Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Инновационные технологии композитных наноматериалов».*

**Литература**

1. Gracia R., Mecerreyes D. Polymers with redox properties: materials for batteries, biosensors and more // *Polym. Chem.* 2013. Vol. 4. P. 2206–2214.
2. Cuadrado I., Casado C.M., Lobete F., Alonso B., González B., Losada J., Amador U. Preparation and redox properties of novel polymerizable pyrrole- and allyl-functionalized cobaltocenium monomers and siloxane-based cobaltocenium polymers // *Organometallics.* 1999. Vol. 18. P. 4960–4969.
3. Deriabina K.V., Vereshchagin A.A., Kirichenko S.O., Rashevskii A.A., Levin O.V., Islamova R.M. Self-cross-linkable ferrocenyl-containing polysiloxanes as flexible electrochromic materials // *Mater. Today Chem.* 2023. Vol. 29. P. 101399.





**Синтез полимеров на основе стеарилметакрилата в контролируемом режиме в присутствии полифункциональных инициаторов и изучение влияния строения полимера на низкотемпературные свойства дизельного топлива**

**Криуличев И.П., Павловская М.В., Замышляева О.Г.**

*Аспирант, 2 год обучения*

*Нижегородский Государственный Университет им. Н.И.Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: [ivann.19.11.1998@gmail.com](mailto:ivann.19.11.1998@gmail.com)*

Эксплуатация дизельных топлив при низких температурах уже много лет остается актуальной проблемой на стыке нефтехимии и химии полимеров. Один из способов, улучшения потребительских характеристик дизельного топлива (ДТ) является применение присадок. В частности, широко используются полимерные присадки, оказывающие положительное влияние на низкотемпературные свойства дизельного топлива. Эффективность действия полимеров в качестве присадок зависит от их молекулярно-массовых характеристик (ММХ), состава и строения. Методы контролируемой радикальной полимеризации позволяют синтезировать полимеры с заданными ММХ, определенной архитектуры и состава.

В данной работе по механизму радикальной полимеризации с переносом атома в присутствии каталитической системы на основе бромида меди (I) и азотсодержащих лигандов (трис(2-пиридилметил) амин (ТПМА) и трис[2-(диметиламино)этил]амин (Me<sub>6</sub>ТРЕН)) и моно-, би- и трифункционального инициаторов (этил-2-бромизообутират, этиленгликоль-бис(2-бромизообутират) и глицерин-трис(2-бромизообутират)) синтезированы полимеры стеарилметакрилата с глицидилметакрилатом. Сополимеры характеризуются низкой дисперсностью, соответствием теоретической и экспериментально полученной молекулярной массы. Состав синтезированных образцов определен методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Строение сополимеров, синтезированных на инициаторах разной функциональности, были исследованы на весах Ленгмюра методом пластинки Вильгельми, проанализированы изотермы поверхностного давления на границе раздела фаз «вода-воздух». Установлено, что с увеличением количества реакционных центров в каталитической системе снижается площадь, приходящаяся на 1 мг полимера в плотном монослое, что косвенно доказывает различное строение полученных сополимеров.

Изучены низкотемпературные характеристики дизельного топлива при вовлечении сополимеров в концентрации 200-1600 ppm. Показано, что присадка на основе стеарилметакрилата с глицидилметакрилатом в концентрации 800 ppm, полученная с использованием би- и трифункционального инициатора, более эффективна по сравнению с аналогичной добавкой, полученной на монофункциональном инициаторе. Депрессорный эффект для температуры застывания дизельного топлива составил 20°C и 10°C соответственно.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №23-23-00087.*





## Исследование взаимодействия магнитных микрогелей на основе гиалуроната натрия с линейными полианионами

*Крюкова Д.Е.<sup>1</sup>, Спиридонов В.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: [1dkryukova@mail.ru](mailto:1dkryukova@mail.ru)*

Гидрофильные магнитные микрогели являются перспективными системами для биомедицинских применений в качестве контейнеров для адресной доставки лекарств. Однако введение магнитных наночастиц сопровождается понижением емкости загрузки микроконтейнеров, что обуславливает необходимость дополнительной функционализации микрогелей. Для решения указанной проблемы в работе проведена модификация магнитных микрогелей на основе гиалуроната натрия линейными полиакрилатами натрия (ПА).

В работе был синтезирован образец магниточувствительного микрогеля на основе гиалуроната натрия в качестве матрицы, стабилизирующей магнитные наночастицы маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) в количестве 17,9 % вес. К полученному микрогелю добавляли водные растворы линейных ПА с молекулярными массами, составлявшими от 2,1 до 15 кДа. Модифицированные образцы высушивали лиофильно.

Полученные системы были изучены методами динамического рассеяния света, лазерного микроэлектрофореза, ИК-спектроскопии, турбидиметрического титрования, РФА, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, магнитометрии, спектроскопии кругового дихроизма. Установлено встраивание всех добавленных полианионов в магнитный микрогель. Определено количество карбоксилатных групп на поверхности частиц микрогелей. Показано, что встраивание ПА в микрогель приводит к значительной дополнительной функционализации частиц наноконструктов. 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. Обнаружено, что магнитные характеристики значительно изменяются при модификации наноконструкта полианионами. Изучены конформационные изменения гиалуроната натрия при модификации магнитного микрогеля. Продемонстрированы закономерности ферментативного распада полученных микрогелей под действием гиалуронидазы.

*Работа была выполнена в сотрудничестве с Алехиной Ю.А., н.с., МГУ им. М.В. Ломоносова, Перовым Н.С., д-р физ.-мат. наук, зав. каф., физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Кнотько А.В., д-р хим. наук, проф., факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова, Теплоноговой М.А., асп. 3 з/о, факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова, Олейниковым И.П., н.с., Научно-исследовательский институт физико-химической биологии имени А.Н. Белозерского, МГУ им. М.В. Ломоносова. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-12-00125). Исследования проводились в том числе с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.*





## Компьютерное моделирование амфифильных полых микрогелей на межфазной границе

*Кудряшова С.С., Гумеров Р.А.*

*Студент, 4 курс специалитета*

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

*физический факультет, Москва, Россия*

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

Микрогели представляют собой мягкие, сшитые коллоидные сетки, которые демонстрируют уникальное поведение, в том числе на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей (типа вода-масло). Оказавшись на такой границе, микрогели претерпевают сильные деформации и уплощение. При этом степень деформации зависит как от химического состава сетки, так и от ее архитектуры. Например, наличие твердого ядра приведет к уменьшению деформаций за счет армирующего действия ядра, а наличие полости, наоборот, увеличит степень деформации по сравнению со сплошными микрогелями с аналогичной долей сшивателя. В свою очередь, изменение плотности шивки также влияет на деформацию на границе [1]. В случае амфифильных микрогелей, содержащих как гидрофильные, так и гидрофобные группы, случайным образом распределенные по сетке (субцепи являются статистическим сополимером), может наблюдаться смешение двух несмешивающихся жидкостей внутри микрогеля при его адсорбции на границу раздела [2].

В настоящей работе рассматривались амфифильные полые микрогели на межфазной границе двух жидкостей. Для моделирования структуры одиночных микрогелей использовалась диссипативная динамика частиц (ДДЧ). Было показано, что в отличие от сплошных амфифильных микрогелей, в полых частицах на границе раздела в полости будет присутствовать только один тип жидкости, если доля гидрофобных и гидрофильных звеньев совпадает. Этот тип будет зависеть от того из какой жидкости произошла адсорбция – вода, если частица адсорбируется из водной фазы и наоборот. Таким образом, был продемонстрирован эффект «памяти» об условиях адсорбции. Кроме того, было показано, что внутри оболочки микрогеля наблюдается перемешивание несмешиваемых жидкостей. В то же время, улучшение совместимости между сегментами микрогеля разных типов приводило к «схлопыванию» полости независимо от ее размера по крайней мере для тех значений параметров, которые рассматривались в моделировании. Наконец, было также изучено влияние композиции (доли гидрофобных звеньев) и степени совместимости гидрофильных сегментов с органической фазой.

*Работа выполнена под научным руководством профессора кафедры физики полимеров и кристаллов Потемкина И.И. и при поддержке гранта РНФ № 21-73-30013. Моделирование проводилось на суперкомпьютере Ломоносов 2 суперкомпьютерного комплекса Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.*

### Литература

1. Karen Geisel, Andrey A. Rudov, Igor I. Potemkin, and Walter Richtering, Hollow and Core-Shell Microgels at Oil-Water Interfaces: Spreading of Soft Particles Reduces the Compressibility of the Monolayer liquids // *Langmuir* 2015, 31, 13145-13154.
2. Rustam A. Gumerov, Sergei A. Filippov, Walter Richtering, Andrij Pich and Igor I. Potemkin, Amphiphilic microgels adsorbed at oil-water interfaces as mixers of two immiscible liquids // *Soft Matter* 2019, 15, 3978-3986





## Экспериментальное исследование влияния добавления углеводорода на форму мицелл в водном растворе смеси противоположно заряженных поверхностно-активных веществ

*Кузнецов И.А., Квятковский А.Л., Филиппова О.Е.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

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

*E-mail: [kvvatkovskij@physics.msu.ru](mailto:kvvatkovskij@physics.msu.ru)*

В последние годы активно изучаются системы на основе амфифильных молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ). В определенных условиях такие молекулы способны образовывать крупные агрегаты сферической формы, называемые везикулами [1]. В одной из недавних работ методом компьютерного моделирования была продемонстрирована коалесценция везикул ПАВ при добавлении углеводорода [2]. На сегодняшний день, экспериментально этот эффект не изучен, хотя он интересен, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения, т.к. может быть использован при сборе разливов нефти в водоемах.

Целью данного исследования является экспериментальное изучение влияния углеводорода декана на везикулы, состоящие из молекул двух противоположно заряженных ПАВ: катионного - цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ), и анионного - додецилбензолсульфоната натрия (ДБСН). Ранее для смеси противоположно заряженных ПАВ, схожих по своему химическому строению [3], также было показано самопроизвольное образование (без применения ультразвуковой обработки или экструзии) стабильных везикул. Для изучения формы агрегатов в растворе с различной концентрацией ПАВ и углеводорода в работе применяли несколько комплиментарных методов: малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов, динамическое рассеяние видимого света, а также просвечивающую электронную микроскопию.

Было показано, что в растворах с различным содержанием ПАВ в отсутствие углеводорода наблюдаются везикулы и агрегаты из них. Также была изучена их стабильность с течением времени. При добавлении декана везикулы коалесцировали, что приводило к образованию бластул размером несколько микрометров. При увеличении концентрации углеводорода в растворе происходила последовательная трансформация бластул в перфорированные ламели большого размера, что вызывало фазовое разделение.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 21-73-3001)*

### Литература

1. Grillo I., Kats E.I., Muratov A.R. Formation and growth of anionic vesicles followed by small-angle neutron scattering // *Langmuir*. 2003. Vol. 19. P. 4573-4581.
2. Kovalev D.M., Kravchenko V.S., Potemkin I.I. Nanofoam-like structure of surfactants in oil-water mixtures // *J. Mol. Liq.* 2022. Vol. 360. P. 119568-119578.
3. Kaler E.W., Murthy A.K., Rodriguez B.E., Zasadzinski J.A.N. Spontaneous vesicle formation in aqueous mixtures of single-tailed surfactants // *Science*. 1989. Vol. 245. P. 1371-1374.



## Полимерные гели на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и 2-гидрокси-3-(((1R,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексил)окси)пропилметакрилата

Лебедева А.А., Рыбян А.А., Алферов Д.Л., Биличенко Ю.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: [le02nas@gmail.com](mailto:le02nas@gmail.com)

Гидрогели обладают высокой биосовместимостью благодаря своему низкому поверхностному натяжению, гидродинамическим свойствам, сходным с природными биологическими гелями и тканями [1]. В свою очередь, гидрогели на основе 2-гидроксиэтилметакрилата обладают слабой способностью удерживать различные лекарственные препараты. Возможность включать в состав гидрогеля сополимеры дает больший простор для их применения, поэтому синтез метакриловых мономеров с изначальным содержанием биологически активных добавок может быть решением этой проблемы [2].

Нами был осуществлен синтез 2-гидрокси-3-(((1R,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексил)окси)пропилметакрилата путем прямого взаимодействия глицидилметакрилата и (-)-ментола. Реакцию провели в присутствии различных катализаторов: ментолята натрия, тетрафторбората меди (II) и катионита КУ-23. Наиболее высокий выход, составляющий 70 %, был получен при использовании КУ-23 в качестве катализатора в среде тетрагидрофурана при температуре 70 °С, за 2 часа. Мономер был охарактеризован с помощью <sup>1</sup>H-ЯМР и ИК-спектроскопии.

Были получены гомополимеры из 2-гидроксиэтилметакрилата и 2-гидрокси-3-(((1R,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексил)окси)пропилметакрилата, а также их сополимеры с ТГМ-3.

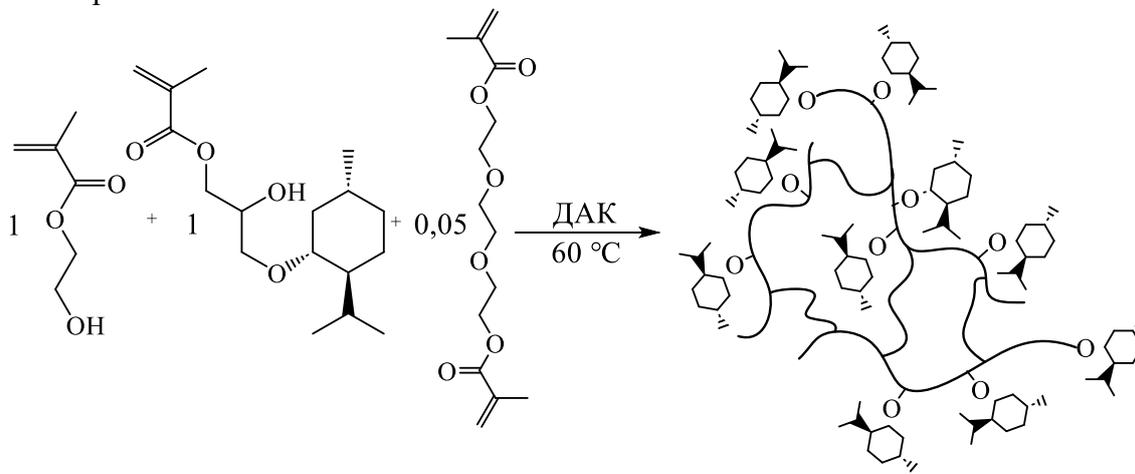


Схема 1. Получение сополимера 2-гидроксиэтилметакрилата, 2-гидрокси-3-(((1R,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексил)окси)пропилметакрилата и ТГМ-3

Процесс полимеризации (Схема 1) проводили с добавлением азобисизобутиронитрила (1 масс.% от общей массы мономеров) как инициатора в течение 4 часов при температуре 60 °С. Полимеры охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, были определены их коэффициенты набухания в различных растворителях и их гель-фракция.

### Литература

1. Peppas N.A. Hydrogels in medicine and pharmacy. CRC press Boca Raton, FL, 1986. Vol. 1.
2. Sun X. et al. Antibacterial Adhesion of Poly(methyl methacrylate) Modified by Borneol Acrylate // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2016. Vol. 8, № 42. P. 28522–28528.

## Влияние инерции на конформационные переходы одиночной цепи активного полимера

Лелекова В.А.<sup>1,2</sup>, Буглаков А.<sup>2,3</sup>

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии

<sup>2</sup>ФГБУН ФИЦ ХФ им. Н. Н. Семенова РАН

<sup>3</sup>ФГБУН ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН

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

Активные полимеры представляют собой макромолекулы, чередующиеся звенья которых способны к направленному движению при поглощении внешней энергии. Активность мономеров приводит к спонтанному упорядочению в таких системах, а конформация цепи напрямую зависит от активной скорости. Важными примерами таких полимеров являются комплексы биологических филаментов с белковыми моторами - актиновые нити с миозином и микротрубочки с кинезином.

В данной работе методом молекулярной динамики в рамках модели активных броуновских частиц [1] исследованы конформационные переходы одиночной цепи активного полимера, в котором на каждый мономер действует независимая сила, имитирующая эффект молекулярного мотора. Впервые было рассмотрено влияние поступательных и вращательных инерционных сил на особенности самосборки таких полимеров в режиме хорошего растворителя.

Показано, что при увеличении активной силы для полимера наблюдается переход из клубковой конформации в глобулярную. Формирующаяся глобула представляет собой плотный кластер мономеров, окруженный вытянутыми полимерными петлями. При последующем увеличении активности мономеров глобула растворяется, а цепь принимает вытянутую структуру.

Определено, что увеличение массы мономеров приводит к ослаблению эффекта сжатия цепи, а увеличение момента инерции смещает точку перехода клубка в петлевую глобулу в область меньших значений активной силы. При этом как поступательная, так и вращательная инерции способствуют более сильной вытяжке цепи и увеличению ее эффективной персистентной длины.

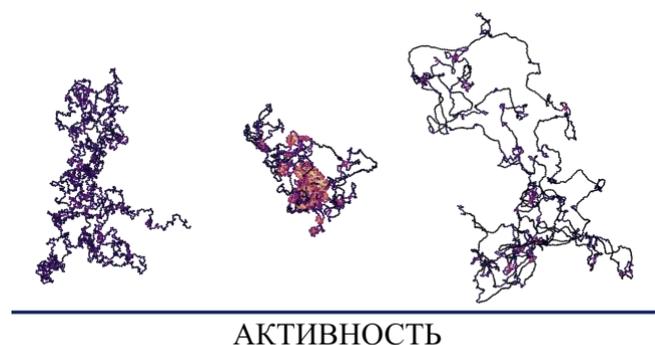


Рис. 1. Изменение конформации полимера в зависимости от активности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-73-00089. Расчеты проводились на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

### Литература

1. Caprini L., Gupta R.K., Löwen H. Role of rotational inertia for collective phenomena in active matter // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. Vol. 24. P. 24910-24916.

**Факторы, влияющие на скорость высвобождения инкапсулированных веществ из рН-чувствительных липосом на основе производных литохолевой кислоты.****Лень А.А., Ефимова А.А.***Студент 2 курса специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [len\\_andrew@mail.ru](mailto:len_andrew@mail.ru)*

В настоящее время в качестве систем для доставки и контролируемого высвобождения биологически активных веществ часто используются липосомы (сферические везикулы, ограниченные липидным бислоем). Особое внимание уделяется стимул-чувствительным липосомам, которые разрушаются, высвобождая помещённое в них водорастворимое вещество, в зависимости от условий окружающей среды: рН, температуры и т.д. рН-чувствительные липосомы представляют особый интерес, так как позволяют быстро высвобождать инкапсулированное вещество после попадания контейнера в области с пониженным значением рН, например, в опухоли, места воспалений или внутриклеточное пространство.

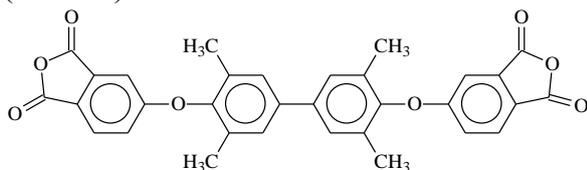
В данной работе рН-чувствительные липосомы получали, встраивая в липидный бислой производное литохолевой кислоты с анионными и катионными группами, присоединёнными к противоположным концам стероидного ядра ( в литературе для его обозначения используется термин «переключатель» ). Одним из параметров системы, который необходимо регулировать в ходе использования рН-чувствительных липосом, является скорость высвобождения инкапсулированного вещества. Мы исследовали, как на этот параметр влияет природа катионных групп переключателя и фазовое состояние липидного бислоя. Жидкие липосомы формировали из дилаурилфосфатидилхолина, твердые – из дипальмитоилфосфатидилхолина. Использовали несколько типов переключателей, отличающихся природой катионных групп, присоединённых к стероидному ядру. Скорость высвобождения из рН-чувствительных липосом оценивали с помощью метода кондуктометрии. Показано, что скоростью высвобождения инкапсулированного вещества можно управлять, варьируя природу катионной группы в производном литохолевой кислоты. Установлено, что эффективность работы переключателя определяется фазовым состоянием бислоя.

Полученные в ходе работы результаты можно использовать для создания мультлипосомальных конструкций, из которых вещества высвобождаются с разной скоростью, что может быть использовано в качестве основы систем доставки биоактивных веществ в организм человека.

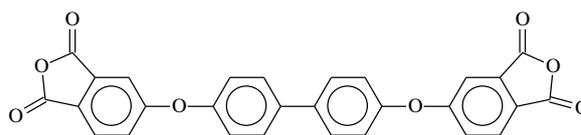


**Влияние метильных заместителей в структуре диангирида на свойства полученных на его основе полиэфиримидов****Лисенков К.В.<sup>1,2</sup>, Баклагин В.Л.<sup>3</sup>, Цегельская А.Ю.<sup>2</sup>***Студент, 1 курс магистратуры*<sup>1</sup>*Московский Технологический Университет, МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 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: lisenkov.lis@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 диэлектрические свойства. Для получения пленок, мембран и покрытий необходимо, чтобы ПИ хорошо растворялись в органических растворителях. Однако из-за жесткой структуры мономерного звена и сильного межмолекулярного взаимодействия ПИ плохо или совсем нерастворимы в органических растворителях. Для улучшения растворимости в структуру мономеров вводят шарнирные фрагменты, например –О–, и объемные заместители. Для исследования влияния метильных заместителей в структуре бисфенолдифталевого ангирида на свойства полученных на его основе полиэфиримидов (ПЭИ) был синтезирован новый диангидрид со структурой I (МОФА).



Структура I



Структура II

Его структуру подтверждали методами ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии. На основе МОФА и диангирида со структурой II (БФОДА) синтезированы две серии ПЭИ. Синтез осуществляли высокотемпературной каталитической поликонденсацией в расплаве бензойной кислоты [1]. Структуру ПЭИ подтверждали методами ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии. Было обнаружено, что введение в структуру мономерного звена метильных заместителей приводит к появлению или улучшению растворимости ПЭИ, а также повышению температуры начала потери прочности на 50-70°C.

*Работа выполнена с использованием приборной базы Центра коллективного пользования ИСПМ РАН.*

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2021-0006.*

**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.

**Биоцидная активность катионных полимерных покрытий после обработки водой**

*Локова А.Ю.<sup>1</sup>, Панова И.Г.<sup>1</sup>, Багров Д.В.<sup>2</sup>, Лойко Н.Г.<sup>3</sup>,  
Николаев Ю.А.<sup>3</sup>, Ярославов А.А.<sup>1</sup>*

*Ведущий инженер*

<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>*Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии»  
РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [nasta906@rambler.ru](mailto:nasta906@rambler.ru)*

Известно, что для борьбы с патогенными микроорганизмами активно используются катионные полиэлектролиты (кПЭ). Биоцидные свойства им придают положительно заряженные функциональные группы, входящие в состав поликатионов. кПЭ инактивируют бактерии, разрушая их клеточные мембраны в ходе электростатического взаимодействия с ними. В последнее время в качестве антимикробных рецептур все большее внимание привлекают катионные интерполиэлектrolитные комплексы (кИПЭК) – индивидуальные соединения, образующиеся при взаимодействии противоположно заряженных ПЭ в условиях мольного избытка нативного поликатиона.

В работе исследована антимикробная активность тонкослойных покрытий, полученных путём последовательного смывания плёнок, образованных при высушивании нанесенных на стекло катионных ПЭ. кПЭ формировались из водного раствора поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) (ПДАДМАХ) со степенью полимеризации  $P_n = 2900$  и растворов кИПЭК на основе ПДАДМАХ и полиакрилата натрия с  $P_n = 1060$ .

Показано, что кИПЭК, как и ПДАДМАХ не обладают абсолютной стойкостью к смыванию. Однако, тонкий полимерный слой (толщиной менее 20 нм), оставшийся на стекле после 6 циклов промывки–сушки, проявляет высокую антимикробную активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий. Лучший результат наблюдается у индивидуального ПДАДМАХ и кИПЭК с 20 % замещенных катионных звеньев.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00124).*





## Трибологические свойства полимерных щёток, состоящих из гребнеобразных макромолекул

Лукиев И.В.,<sup>1</sup> Михайлов И.В.,<sup>2</sup> Борисов О.В.<sup>1,2</sup>

аспирант, 1 курс

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», Санкт-

Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург, Россия

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

Полимерные щётки – это монослои полимерных цепей, одним концом привитых к непроницаемой поверхности. Конфигурации таких полимерных систем варьируется в зависимости от типа поверхности прививки: плоская, сферическая или цилиндрическая, и архитектуры привитых макромолекул: линейные, гребнеобразные, звёздообразные или полимерные сетки. Нетрудно предположить, что взаимодействие между двумя противоположными поверхностями можно регулировать, изменяя архитектуру цепей. Например, в [1] показано, что модифицирование поверхностей полимерными щётками позволяет снизить коэффициент трения на несколько порядков по сравнению с коэффициентом трения между голыми (не модифицированными) поверхностями.

Стоит также отметить, что на сегодняшний день в научной литературе отсутствуют систематические исследования по изучению силы трения между двумя взаимодействующими полимерными щётками, состоящих из разветвлённых макромолекул, с помощью численного метода самосогласованного поля.

Целью настоящей работы является изучение влияния степени разветвлённости привитых гребнеобразных макромолекул на трибологические свойства взаимодействующих полимерных щёток.

В данной работе авторы изучали поведение полимерной системы, состоящей из противоположно расположенных полимерных щёток, состоящих из гребнеобразных полимерных цепей с одинаковыми степенью полимеризации макромолекул и молекулярной массой и разными длинами спейсера и боковой цепи и параметрами плотности прививки  $\sigma$ , в атермическом растворителе. Архитектура цепей взаимодействующих щёток была одинаковой. Разветвлённость привитых макромолекул определялась топологическим коэффициентом  $\eta$ . Для цепей линейного строения  $\eta = 1$ , для гребнеобразных полимеров  $\eta > 1$ . В качестве инструмента исследования применялся одноградиентный численный метод Схойтенса-Флира в рамках крупнозернистой решеточной модели.

С помощью метода самосогласованного поля рассмотрено взаимодействие полимерных щёток из гребнеобразных макромолекул. Показано, что с увеличением разветвлённости макромолекул, характеризующимся топологическим коэффициентом  $\eta$ , уменьшается ширина зоны перекрытия, эффективное число контактов, распирающее давление, сила трения и коэффициент трения между взаимодействующими щётками. Эти тенденции также сохраняются при одновременном увеличении плотности прививки  $\sigma$  взаимодействующих полимерных щёток.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 23–13–00174.

### Литература

1. Kreer T. Polymer-brush lubrication: a review of recent theoretical advances //Soft Matter. – 2016. – Т. 12. – №. 15. – С. 3479-3501.



**Ионно-сшитые альгинатные нанокompозиты с инкапсулированным лекарством: структура, кинетика ферментативного распада и цитотоксичность****Лукманова А.Р.<sup>1</sup>, Спиридонов В.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: lukmanovaalina@mail.ru*

Одной из задач современной фармакологии является создание систем для контролируемой доставки и высвобождения лекарственных препаратов. Имобилизация лекарственного средства позволяет сконцентрировать биологически активные молекулы в малом объеме. При такой методике достигается максимальный терапевтический эффект препарата при минимальных побочных эффектах. Эта задача может быть решена с помощью контейнеров, способных контролируемо разрушаться под действием ферментов. Полисахарид альгинат натрия является перспективным кандидатом для создания таких контейнеров. Анионные полимеры представляют особый интерес из-за их способности электростатически связывать различные катионные биологически активные вещества. Поливалентные катионы действуют как сшивающие агенты, вызывая образование наноразмерных ионно-сшитых гидрогелей. А после завершения доставки лекарственного средства полисахаридный носитель может быть расщеплен ферментами и выведен из организма. Целью данной работы является синтез нанокompозитов на основе альгината натрия, исследование их ферментативной устойчивости под действием специфичного (альгинат-лиаза) и неспецифичного (гиалуронидаза) ферментов, а также инкапсулирование полученных контейнеров противоопухолевым антибиотиком доксорубицином (Dox) и изучение цитотоксичности гидрогелей, нагруженных Dox.

Гидрогели синтезировали путем электростатического сшивания альгината натрия с катионами  $\text{Ca}^{2+}$  в трех разных соотношениях звена альгината к сшивающему агенту:  $15 \div 1$ ,  $10 \div 1$  и  $7 \div 1$ . Были изучены электрофоретическая подвижность частиц, гидродинамический диаметр и молекулярная масса гидрогелей, полученные с использованием динамического светорассеяния и статического светорассеяния соответственно. Действие ферментов, приводящих к распаду синтезированных нанокompозитов было изучено в физиологической среде методом динамического рассеяния света.

Биологическую активность Dox-загруженных тройных гидрогелей тестировали в отношении трех клеточных линий: HCT116, аденокарциномы молочной железы человека MCF-7 и hTERT-иммортизированных фибробластов. Цитотоксичность тройных гидрогелей и свободного Dox оценивали в экспериментах *in vitro* с использованием стандартного МТТ-теста.

Таким образом, сшивка альгината натрия катионами  $\text{Ca}^{2+}$  в водном растворе приводит к гидрогелям  $\text{Ca}^{2+}$ -Alg, которые распадаются в физиологической среде под действием ферментов. Кроме того, гидрогели могут включать катионный противоопухолевый антибиотик Dox. Dox-содержащие гидрогели сохраняли или даже снижали свою токсичность по отношению к опухолевым и здоровым клеткам. Результаты работы могут быть использованы для конструирования контейнеров с целью инкапсуляции и доставки лекарств, а также контроля их взаимодействия с клетками.





**Низкотемпературный синтез, состав, структура и физико-химические свойства систем хитозан/желатин и хитозан/гидролизированный коллаген**  
**Макеева А.А.<sup>1</sup>, Рыжкова А.С.<sup>2</sup>, Верная О.И.<sup>1,2</sup>, Шабатина Т.И.<sup>1,2</sup>**

*Студент, 4 год специалитета*

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

<sup>2</sup>*Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Москва, Россия*

*E-mail: [alinka.mak04@yandex.ru](mailto:alinka.mak04@yandex.ru)*

Материалы на основе желатина и гидролизованного коллагена благодаря высокой биосовместимости активно используют как покрытия для имплантов, они входят в состав вакцин и лекарственных форм. Биополимеры на основе производных коллагена используют для повышения биосовместимости и снижения иммуногенности лекарственных компонентов. Биополимерные системы на основе желатина и гидролизованного коллагена являются перспективными носителями и депо-матрицами в системах направленной доставки и контролируемого высвобождения, так как они обеспечивают постепенное высвобождение лекарственного препарата.

Хитозан является производным хитина, второго (после целлюлозы) по распространённости природного полимера. Он проявляет мукоадгезивные, гемостатические и антимикробные свойства. Модифицирование систем контролируемого высвобождения на основе коллагена хитозаном позволит придать им дополнительные свойства, характерные для данного биополимерного материала.

В настоящей работе получены системы контролируемого высвобождения лекарственного препарата диоксидина на основе гибридных полимерных матриц гидролизированный коллаген/хитозан, желатин/хитозан. Диоксидин – антибактериальный препарат широкого спектра действия, который используют при лечении поверхностных и глубоких ран различной локализации, гнойных бактериальных инфекций. Кинетические кривые высвобождения этого препарата можно регистрировать спектрофотометрически за счет желтой окраски.

Системы на основе антибактериального препарата диоксидина, хитозана и желатина или гидролизованного коллагена получены с использованием низкотемпературных технологий. В ходе работы варьировали условия криохимического синтеза. Помимо степени гидролиза коллагена в составе используемых прекурсоров, изменяли их концентрацию в растворе предшественнике (1,5-4,5 %), наличие и содержание в растворе предшественнике производного хитозана (1,5-3%), а также вид сшивающего агента (глутаровый альдегид и триполифосфат).

Влияние условий синтеза на состав и структуру полученных материалов отслеживали методами сканирующей электронной микроскопии и Фурье ИК-спектроскопии. В зависимости от условий синтеза менялась структура и морфология полученных систем и менялось время полного высвобождения лекарственного вещества из матрицы. В рамках выполнения работы диско-диффузионным методом подтверждена активность полученных гибридных систем на основе биополимерных матриц и диоксидина в отношении бактериальных штаммов *E. coli* и *S. aureus*.

*Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В.Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590090-7. Авторы выражают благодарность Дворяку Станиславу Викторовичу и ЦКП "Нанохимия и наноматериалы" за помощь в получении микрофотографии СЭМ.*



**Синтез и изучение надмолекулярной структуры  
линейных блок-сополимеров  
на основе стирола, н- и трет-бутилакрилата**  
**Максимович М.С.<sup>1</sup>, Ваиуркин Д.В.<sup>2</sup>, Пирязев А.А.<sup>2</sup>**

*Студент 3 курса специалитета*

<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, Россия

E-mail: [mari.maksimovich05@mail.ru](mailto:mari.maksimovich05@mail.ru)

Блок-сополимеры – сложные системы, способные самоорганизовываться в высокоупорядоченную периодическую структуру. Такая уникальная особенность возникает вследствие наличия термодинамической несовместимости у двух или более различных по своей химической природе блоков в одной макромолекуле. В зависимости от типа нанодоменной структуры блок-сополимеры могут проявлять различные свойства, которые позволяют использовать их в электронике, оптике, литографии и др. [1]

Один из наиболее перспективных способов получения уникальных систем полимеров — радикальная полимеризация с переносом атома. Преимущество данного метода заключается в возможности контролировать процесс получения полимеров, что позволяет достичь желаемого строения и молекулярно-массового распределения в достаточно мягких условиях.

В данной работе, методом живой радикальной полимеризации с переносом атома были синтезированы линейные блок-сополимеры на основе стирола, бутилакрилата, трет-бутилакрилата с функционально-активными концевыми группами. Оптимальные характеристики полимеров были достигнуты путем варьирования температуры синтеза и соотношения между реагентами в механизме радикальной полимеризации с переносом атома:

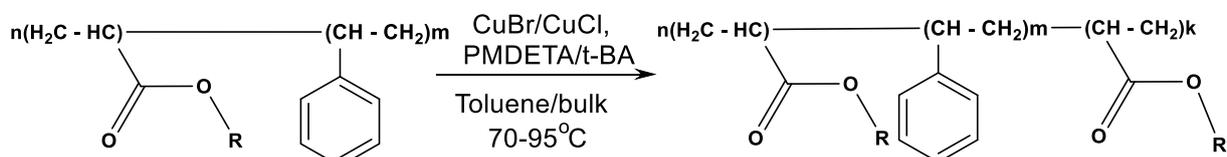


Схема 1. Синтез блок-сополимера PBA-PS-PtBA-Br

В результате проведения серий экспериментов, в которых варьировались температура в пределах от 70°C до 95°C и количественное соотношение лиганд/катализатор/мономер реакционной смеси, успешно проведены реакции полимеризации, в ходе которых были получены диблок-сополимеры и триблок-сополимеры типа АВА и АВС.

На основе полученных данных ГПХ показано, что все образцы имеют мономодальное распределение и значение полидисперсности ниже 1,25. Дополнительно, методом МУРР исследована морфология сополимеров, методами ДСК и ТГА установлены теплофизические характеристики.

В дальнейшем полученные блок-сополимеры будут модифицированы посредством полимераналогичных превращений, что существенно может изменить их морфологию, физические и химические свойства. Также с использованием комбинации разных методов полимеризаций планируется получение новых систем на основе (мет)акрилатов.

*Работа выполнена в рамках гос. задания № FFSG-2024-0017.*

### Литература

1. Yang G. G. et al. Block copolymer nanopatterning for nonsemiconductor device applications //ACS Applied Materials & Interfaces. 2022. Vol. 14. № 10. P. 12011-12037.



**Композиты на основе поли- и олиголактида с ковалентно связанными клозо-боратами для бор-нейтронозахватной терапии и регенерации костной ткани**

**Матвиенко В.Д.<sup>1,2</sup>, Никифоров А.А.<sup>1</sup>, Гофман И.В.<sup>1</sup>, Клюкин И.Н.<sup>3</sup>,  
Жданов А.П.<sup>3</sup>, Жижин К.Ю.<sup>3</sup> Коржикова Влах Е.Г.<sup>1</sup>, Степанова М.А.<sup>1</sup>**

*Студент, 2 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

<sup>3</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, Москва, Россия*

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

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) представляет собой перспективный вариант радиотерапии рака. Этот метод может быть эффективным и безопасным для лечения радиорезистентных опухолей, включая характеризующуюся высокой степенью злокачественности остеосаркому. Стандартное лечение остеосаркомы включает химиотерапию и последующее ее хирургическое удаление с захватом части окружающих здоровых тканей, что может привести к значительным костным дефектам. В этом контексте разработка резорбируемых борсодержащих костных имплантов может быть полезна для послеоперационного лечения остеосаркомы с целью минимизирования количества удаляемых здоровых тканей, предотвращения рецидивов и возникновения метастазов в соседних тканях. Ранее нами были получены композиты на основе биodeградируемых и биосовместимых полимеров, наполненные клозо-боратами (КБ) [1]. Однако основная часть КБ из этих композитов высвобождается достаточно быстро, что позволяет проводить БНЗТ для удаления остатков опухоли только в начальный постимплантационный период. Этого может быть недостаточно при необходимости борьбы с отложенным рецидивом. В связи с этим разработка биорезорбируемых композиционных материалов с длительным высвобождением КБ является актуальной задачей, которая может быть решена путем получения композитов на основе применяющегося в медицине биосовместимого и биоразлагаемого полилактида (ПЛА), наполненного его олигомерными или полимерными цепями с ковалентно связанным КБ.

В рамках данной работы были синтезированы биodeградируемые олигомеры лактида, содержащие 10 масс% ковалентно связанных КБ (ОЛА-КБ) со среднечисленной молекулярной массой ( $M_n$ ) 6300 и дисперсностью ( $D$ ) 1.2. Для этого использовались КБ, содержащие реакционноспособные гидроксильные группы, которые выступают инициаторами полимеризации с раскрытием цикла лактида, а именно:  $(\text{Cu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NHCN}(\text{CH}_2\text{OH})_2]$  (КБ-1) и  $(\text{Cu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NHCN}_2\text{CHOH}(\text{CH}_2\text{OH})]$  (КБ-2). С использованием полученных ОЛА-КБ и ПЛА ( $M_n$  69700,  $D = 2.1$ ) в качестве наполнителя и матрицы, соответственно, было изготовлено несколько композиционных пленок, содержащих 5 масс% КБ. Синтезированные ОЛА-КБ были характеризованы методами атомно-эмиссионной, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Молекулярно-массовые характеристики ПЛА и ОЛА-КБ были изучены с помощью гель-проникающей хроматографии. Изученные механические свойства и цитотоксичность исследуемых объектов продемонстрировали возможность применения полученных материалов для регенерации костной ткани.

### Литература

1. Stepanova M. et al. Design, Fabrication and Characterization of Biodegradable Composites Containing Closo-Borates as Potential Materials for Boron Neutron Capture Therapy // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – №. 18. – P. 3864.





## Проводящие слои на основе водорастворимых комплексов полианилина с полимерными сульфокислотами, полученные методом пульверизации

Мельникова Е.И.<sup>1,2</sup>, Грибкова О.Л.<sup>2</sup>, Тверской В.А.<sup>1</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 физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
E-mail: [catia.melnickowa2017@yandex.ru](mailto:catia.melnickowa2017@yandex.ru)

Среди проводящих полимеров полианилин (ПАНИ) выделяется комплексом ценных свойств, которые позволяют использовать его в различных областях науки и техники в составе разнообразных материалов и устройств. Преимуществом получения ПАНИ в присутствии полимерных кислот является растворимость получаемых комплексов в воде, что делает синтез и дальнейшее применение ПАНИ более экологичным процессом. Варьируя условия проведения синтеза и структуру поликислоты можно получить интерполимерные комплексы ПАНИ с полимерными кислотами с различными свойствами и строением.

Целью работы является исследование синтеза водорастворимых комплексов ПАНИ с полимерными сульфокислотами различного строения и получение их слоёв масштабируемым методом пульверизации.

Химическую полимеризацию анилина проводили в присутствии полимерных сульфокислот различного строения. В первом случае использовали гибкоцепную поликислоту – поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфокислоту (ПАМПСК) различной молекулярной массы. Во втором случае использовали жёсткоцепную поликислоту – поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислоту)дифенилентерефталамида (тере-ПАСК), изменяя соотношение мономера к сульфокислотным группам поликислоты.

Ход синтеза ПАНИ исследовали методом спектроскопии в УФ-видимой-ближней ИК областях. Установлено, что характер изменения спектров оптического поглощения в процессе полимеризации анилина в присутствии поликислот, а также скорость синтеза напрямую зависят от структуры кислоты, её молекулярного веса и соотношения мономера к сульфокислотным группам поликислоты.

Изучена структура, морфология, спектроэлектрохимические и электрические свойства полученных слоёв. Их поверхностное сопротивление находится в диапазоне  $7 \cdot 10^4$ - $5 \cdot 10^6$  Ом/м<sup>2</sup>. Самое низкое поверхностное сопротивление демонстрируют слои комплексов ПАНИ с тере-ПАСК, полимеризацию анилина при синтезе которых проводили при соотношениях анилин:сульфокислотные группы от 1:2 до 1:2.5 моль/г-экв. и слои комплексов ПАНИ с ПАМПСК более высокой молекулярной массы.

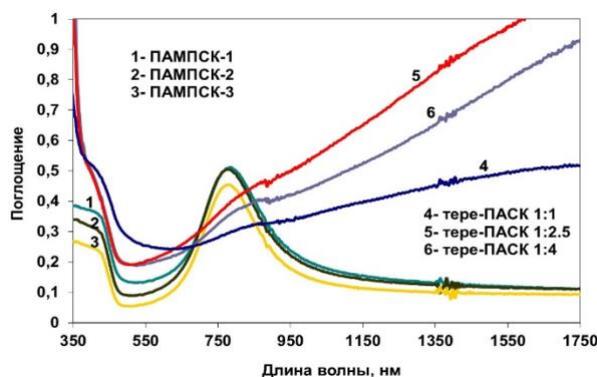


Рис. 1. Электронные спектры поглощения слоёв комплексов ПАНИ-поликислота, полученных методом пульверизации

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект №РНФ-23-19-00884).



**Компьютерное моделирование агрегации полимерных цепей с полярными группами при воздействии внешнего электрического поля**  
**Мерзлякова Т.Ю.,<sup>1</sup> Гордиевская Ю.Д.,<sup>1</sup> Крамаренко Е.Ю.<sup>1,2</sup>**

*Студент, 1 курс магистратуры*

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

<sup>2</sup>*Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [merzlyakova@polly.phys.msu.ru](mailto:merzlyakova@polly.phys.msu.ru)*

Методом молекулярной динамики исследуется агрегация полимерных цепей с полярными группами в растворе при воздействии внешнего электрического поля. Каждая полярная группа представляет собой пару, состоящую из заряженного звена основной цепи и противоположно заряженной боковой группы (Рис.1а). При приложении электрического поля данные системы способны значительно изменять внутреннее строение, и, соответственно, свойства, что может быть перспективно для практического применения. Например, за счёт электроактивности подобные полимеры используются как электромеханические преобразователи в областях автоматизации и робототехники, протезировании и создании искусственных органов [1].

В работе было показано, что при приложении внешнего электрического поля в разбавленном растворе гибких полимерных цепей с полярными группами можно вызывать их кластеризацию, приводящую к формированию агрегата, вытянутого вдоль направления вектора напряженности; в случае жёстких полимеров наблюдается образование агрегатов с упорядочением (Рис.1б). Изучена структура агрегатов в зависимости от величины электрического поля, полярности растворителя и жесткости полимера, определены критические значения поля и параметра электростатических взаимодействий, при которых происходит агрегирование.

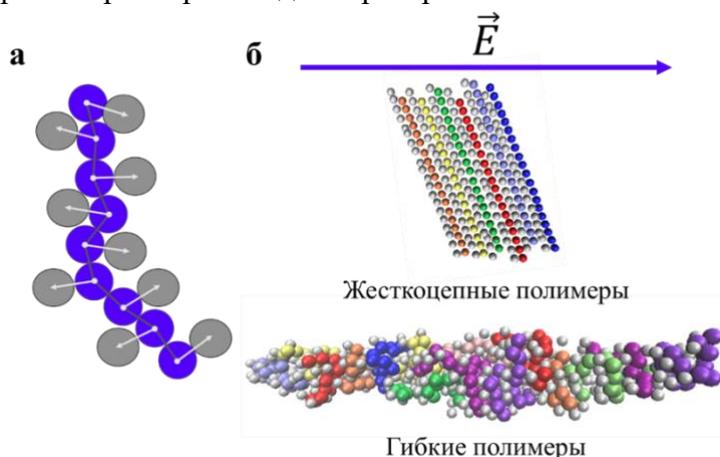


Рис. 1. а) Структура одиночной полимерной цепи с полярными группами, серым показаны боковые группы, разным цветом - звенья основной цепи разных макромолекул. б) Мгновенные снимки агрегатов, образующихся в растворе полимерных цепей при воздействии внешнего электрического поля  $E$

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект РНФ №21-73-30030), с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.*

### Литература

1. Greco, C., Kotak, P., Pagnotta, L. & Lamuta, C. The evolution of mechanical actuation: from conventional actuators to artificial muscles // *Int. Mater. Rev.* Vol. 67, P. 575–619, 2022.



## Симметричная классификация бислойных структур амфифильных гомополимеров, привитых к сферической наночастице.

Митьковский Д.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

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

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

Использование сферических наночастиц с привитыми к поверхности полимерными цепями является эффективным подходом для получения функциональных материалов с заданными свойствами. Поскольку морфология поверхности наночастицы может быть настроена с помощью вариации широкого ряда параметров, таких как плотность и расположение точек прививки, степень полимеризации и архитектура привитых макромолекул, а также качество растворителя и температура, они оказываются востребованными во многих областях науки и промышленности [1, 2].

Особый интерес представляют привитые к сферической наночастицы амфифильные гомополимеры, поведение которых может исследоваться в рамках молекулярной динамики. В огрубленном моделировании амфифильные мономерные единицы представлены “гантелями” A–graft–B, состоящими из двух бусин одинокого диаметра, при этом бусины A образуют основную цепь, а бусины B представляют собой свободно вращающиеся боковые подвески. Для таких систем было показано, что в случае, когда растворитель является хорошим для основной цепи и плохим для пendants групп, макромолекулы собираются в мембраноподобные бислои, которые могут быть аппроксимированы полными вложенными минимальными поверхностями [3]. Важно отметить, что данный тип упорядочения полимерных структур выявлен впервые и позволяет классифицировать структуры по симметрии, подобно классификации кристаллов по федоровским группам.

В данной работе проведены компьютерные симуляции представленных систем с количеством цепей в интервале от 30 до 90 и длинами цепей в интервале от 12 до 36. На основе полученных результатов была обучена сверточная нейронная сеть, которая успешно применялась для классификации конфигураций. Также были построены диаграммы состояний и тепловые карты, отражающие количество структур при различных параметрах, что позволило более глубоко понять вариативность системы и выделить основные закономерности в её поведении.

Автор выражает благодарность научным руководителям к.ф.-м.н. Лазутину А.А. и д.ф.-м.н., проф. Василевской В.В., а также д.ф.-м.н. А.Л. Талису и д.ф.-м.н. А.С. Ушаковой за плодотворные дискуссии. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-20104-П). В работе использованы вычислительные ресурсы Суперкомпьютерного центра МГУ имени М.В.Ломоносова.

### Литература

1. Lobling T.I., Naataja J.S., Synatschke C.V., et. al. Hidden Structural Features of Multicompartement Micelles Revealed by Cryogenic Transmission Electron Tomography // *ACS Nano* 2014. Vol. 8, P. 11330–11340.
2. Yan J., Bockstaller M. R., Matyjaszewski K. Brush-modified materials: Control of molecular architecture, assembly behavior, properties and applications // *Progress in Polymer Science* 2020. Vol. 100. P. 101180.
3. Mitkovskiy D.A., Lazutin A.A., Ushakova A.S., et. al. Geometric Features of Structuring of Amphiphilic Macromolecules on the Surface of a Spherical Nanoparticle // *Polymer Science - Series C* 2023. Vol 65. No. 1. P. 3–10.





**Синтез метатезисных и гидрированных олигомеров 5-н-бутил-2-норборнена в присутствии катализатора Граббса 1-го и 2-го поколения и этилена**  
**Наземутдинова В.Р.<sup>1,2</sup>, Ильин С.О.<sup>2</sup>, Садовников К.С.<sup>2</sup>, Возняк А.И.<sup>2</sup>, Моронцев А.А.<sup>2</sup>, Бермешев М.В.<sup>2</sup>**

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет», кафедра химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

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

Олигомеры  $\alpha$ -олефинов (**I**) используются в качестве синтетических моторных масел [1]. Недостатками синтеза **I** являются проведение реакции при высокой температуре и высокая чистота исходного олефина. Структура данных олигомеров характеризуется большим числом разветвлений и большой длиной бокового заместителя, что, вероятно, положительно сказывается на эксплуатационных свойствах масел на основе **I**. Метатезисные алкил-замещенные олигонорборнены (**II**) являются аналогом **I**. Место замещения в цикле **II** можно рассматривать как место ветвления **I**. Основными преимуществами получения синтетических масел на основе **II** являются простота аппаратного оформления как синтеза исходного алкил-замещённого норборнена, так и его последующая полимеризация по схеме метатезиса под действием Ru-карбенового комплекса, а также возможность проведения *one pot* гидрирования полученных полиенов. Выделение димеров, тримеров, тетрамеров и пентамеров, и исследование их физико-химических свойств позволит установить новые закономерности между строением олигомеров алкил-замещенных норборненов и их свойствами. Поэтому целью данной работы является получение олигомеров (димеров, тримеров, тетрамеров и пентамеров) 5-н-бутил-2-норборнена под действием Ru-карбеновых комплексов Граббса 1-го и 2-го поколения в присутствии этилена, выступающего в роли агента передачи цепи, и последующее гидрирование продуктов кросс-метатезиса, изучение термических, реологических и других свойств олигомеров 5-н-бутил-2-норборнена.

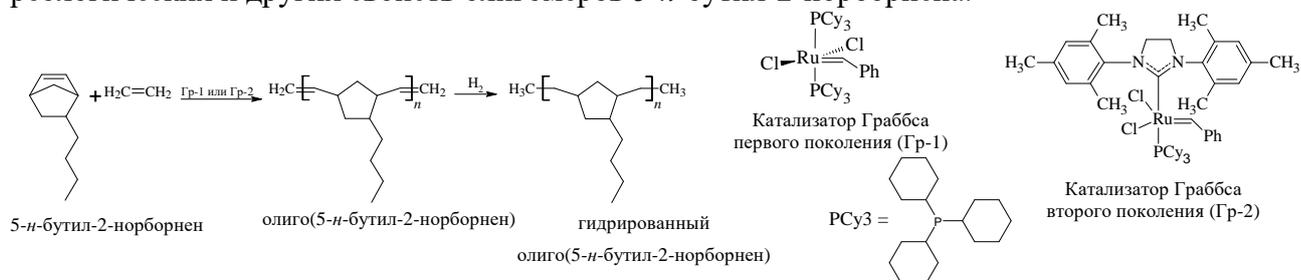


Схема 1. Кросс-метатезис между 5-н-бутил-2-норборненом и этиленом под действием катализатора Граббса 1-го и 2-го поколения и последующее *one-pot* гидрирование полученных олигомеров

В результате проведенного исследования впервые были получены олигомеры 5-н-бутил-2-норборнена. Подобраны условия *one pot* гидрирования двойных С=С связей его основной цепи. С помощью препаративной хроматографии были выделены ненасыщенные и насыщенные димеры, тримеры, тетрамеры и пентамеры. Структура соединений подтверждена <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC ЯМР, и ИК-спектроскопией. Изучены реологические и термические, и другие свойства данных олигомеров. Установлена связь между степенью полимеризации 5-н-бутил-2-норборнена и его свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00126).

### Литература

[1] I. E. Nifant'ev et al. // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 549, P. 40-50.



## Роль бензотриазола как ингибитора коррозии металлов в эпоксидно-кремнезёмных композитах.

Наймушина Д.Е.<sup>1</sup>, Лыга Р.И.<sup>1</sup>, Беличко Д.Р.<sup>2</sup>

Студент, 4 курса бакалавриата

<sup>1</sup>Донецкий государственный университет, химический факультет, Донецк, Россия

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Россия

E-mail: [musia.2014@yandex.ru](mailto:musia.2014@yandex.ru)

Коррозия металлов является большой проблемой для материаловедения. Это явление вызывает значительные финансовые потери в различных областях промышленности и техники, что требует масштабных усилий по ограничению его негативного воздействия. Для этого необходимо разработать эффективное и экономически выгодное производство, что возможно реализовать или путем модификации материала, или же путем создания барьера (защитных покрытий) на поверхности материалов.

Недостатком эпоксидных покрытий на основе растворителя являются большие микропоры, что приводит к коррозии. Для этого проводят исследования нанонаполнителей для закупоривания и укрепления матрицы эпоксидной смолы. Чаще всего используют неорганические наполнители, так как они дешевы и обладают превосходной износостойкостью. Как правило, используют SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и ZnO. При этом, следует отметить превосходство наноразмерных наполнителей в сравнении и микро размерными (таблица 1) [1].

Таблица 1. Механические свойства частиц диоксида кремния, внедренных в эпоксидные покрытия на стальную подложку

Название теста	Эпоксидные покрытия на основе микрокремнезема	Эпоксидные покрытия на основе нанокремнезема
Индекс износа	48 мг/1000 циклов	32 мг/1000 циклов
Адгезия	3,5 Н/мм <sup>2</sup>	4,2 Н/мм <sup>2</sup>
Ударопрочность	29,7 кг·см	39,6 кг·см
Устойчивость к царапинам	Пройдено на 100%	Пройдено на 100%

Бензотриазол является перспективным ингибитором коррозии металла и в настоящее время широко применяется в промышленности для уменьшения коррозии сплавов как в атмосферных условиях, так и в условиях погружения. Чаще всего его используют для желтых металлов, таких как медь, медные сплавы и др.

Исследование показало, что БТА адсорбировался на поверхности меди и образовывал защитную пленку, и действовал как смешанный ингибитор [2].

На рис.1 приведено изображение поперечного сечения, которое показало образование сине-зеленого оксида, что свидетельствует о локальной коррозии, но в трубках №2 распространение коррозии идет медленнее.

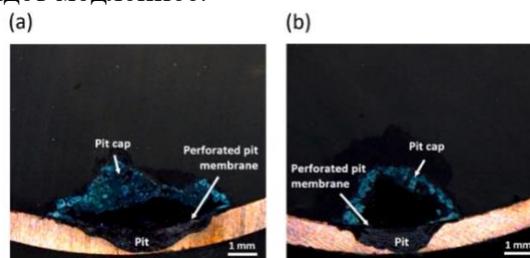


Рис. 4 Изображение поперечного сечения ям в негерметичных трубках: №1 (a) 200 pm, 2 (b) 400 pm

### Литература

- Palraj S., Selvaraj M., Maruthan, K., Rajagopal G. Corrosion and wear resistance behavior of nano-silica epoxy composite coatings // Prog. Org. Coat. 2015. Vol 81. P. 132–139.
- Eun-Ha Park, Sang-Jin Ko, Jung-Gu Kim. Effect of benzotriazole on the existing pits of copper tube in fire sprinkler system // Heliyon.2023 Vol 9, P. 5



## Исследование проницаемости мембран к редокс-активным полимерам и микрогелям

*Нестеров Н.Б.<sup>1</sup>, Кожунова Е.Ю.<sup>1</sup>, Иноземцева А.И.<sup>1,2</sup>,  
Николенко А.Д.<sup>1,2</sup>, Жванская Е.С.<sup>1</sup>*

*Студент, 4 курс специалитета*

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

<sup>2</sup>*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской Академии наук, Москва, Россия*

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

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 к органическим системам [1]. Замена редокс-систем на основе дорогих и, зачастую, токсичных неорганических соединений металлов на редокс-активные органические соединения может способствовать созданию более дешёвых, экологичных и безопасных проточных аккумуляторов.

Как известно, применение в проточных аккумуляторах низкомолекулярных редокс-активных компонентов сопряжено с использованием дорогостоящих ионообменных мембран для предотвращения саморазряда аккумулятора вследствие эффекта кроссовера. При этом использование высокомолекулярных систем с «пришитыми» редокс-активными группами позволяет существенно снизить требования к материалам мембраны, вплоть до использования диализных мембран [2]. Основным недостатком такого подхода является высокая вязкость растворов полимера даже при низких концентрациях. Микрогели имеют все преимущества полимерных носителей, при этом их растворы обладают меньшей вязкостью. Целью данной работы было исследование проницаемости редокс-активных линейных полимеров и микрогелей сквозь мембраны различного типа, используемые в проточных батареях.

В данной работе были синтезированы микрогели на основе НИПА и N-(3-аминопропил) метакриламида гидрохлорида (АПМА), микрогели на основе НИПА и акриловой кислоты (АК) и линейные полимеры на основе АК с различной длиной цепи. Затем была проведена «пришивка» 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил и 4-(3-карбоксихпропанамидо)-ТЕМПО к микрогелям и полиакриловым кислотам разной молекулярной массы. В качестве мембран были выбраны ионообменные мембраны NAFION-115 и AMI-7001s, пористая полипропиленовая мембрана ПОРП-А1 и диализная мембрана Servapor (MVCO 12000-14000).

Проницаемость была определена с помощью ячейки, состоящей из двух камер, разделенных мембраной. В одну камеру помещался электролит с исследуемым полимером, в другую – фоновый электролит. Концентрация прошедшего через мембрану полимера определялась с помощью метода циклической вольтамперометрии. По результатам исследований было определено, что наименьшей проницаемостью обладает анионообменная мембрана AMI-7001s, наибольшей – диализная мембрана.

*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, 21, 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, 47 (24), 8611–8617.





**Синтез экологически безопасных биоразлагаемых ПАВ на основе  
сверхразветвленных сополимеров лактида и исследование радикальной  
полимеризации виниловых мономеров в их присутствии**

**Нечаев И.И., Акишенцев Д.Ю., Овсянников А.Д., Пронюшкин П.И., Рыжиков К.А.**

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский  
технологический университет, 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, что делает их уникальными материалами и обеспечивает широкую область применения, включая направленную доставку биологически активных и лекарственных веществ.

Еще одной перспективной областью применения таких соединений является использование их в качестве экологически безопасных поверхностно-активных веществ в гетерофазной полимеризации виниловых и акриловых мономеров, что позволяет получать устойчивые полимерные суспензии субмикронного размера. Полученные данным способом полимерные суспензии могут найти применение в биотехнологии и медицине. Полимерные суспензии, используемые в биотехнологии и медицине, должны быть устойчивыми в процессе синтеза и при хранении в широком интервале pH, иметь узкое распределение частиц по размерам, а на поверхности микросфер должны находиться функциональные группы, способные ковалентно связываться с биолигандами [1, 2].

Основной целью данной работы является исследование возможности использования сверхразветвленных биоразлагаемых сополимеров на основе лактида в качестве ПАВ в гетерофазной полимеризации виниловых мономеров, а также получение устойчивых полимерных суспензий в присутствии таких макромолекул.

В работе представлены результаты исследования полимеризации виниловых мономеров в эмульсиях, стабилизированных сополимерами на основе лактида. Изучено влияние условий синтеза на кинетические закономерности полимеризации. Результаты проанализированы в сравнении с данными для традиционно используемых низкомолекулярных бионеразлагаемых ПАВ.

*Научный руководитель: Гомзяк Виталий Иванович.*

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА (договор № 075-15-2021-689 от 01.09.2021).*

#### **Литература**

- [1] Gomzyak, V. I. Linear and Branched Lactide Polymers for Targeted Drug Delivery Systems / V. I. Gomzyak, N. G. Sedush, A. A. Puchkov [et al.] // Journal of Polymer Science, Series B. – 2021. – Vol. 63, № 3. – P. 257-271.
- [2] Zhu, Y. Preparation of monodisperse polystyrene nanoparticles with tunable sizes based on soap-free emulsion polymerization technology / Y. Zhu, G. Wu // Colloid and Polymer Science. – 2021. – Vol. 299, № 1. – P. 73-79.





## Биоцидные композиционные материалы на основе гуанидиниевых полиамфолитов и наночастиц серебра

Овчарук А.В.,<sup>1</sup> Горбунова М.Н.<sup>1,2</sup>

Студент, 3 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Пермский государственный научно-исследовательский университет,  
химический факультет, Пермь, Россия

<sup>2</sup>«ИТХ УрО РАН», Пермь, Россия

E-mail: [andov4444@mail.ru](mailto:andov4444@mail.ru)

Создание полимерных композиционных материалов, включающих в состав наночастицы металлов, является перспективным направлением материаловедения [1]. Для их получения в качестве второй фазы часто используют наночастицы металлов, при этом возникает необходимость достичь равномерного распределения наночастиц в объеме полимерной матрицы и устойчивости полученных нанокомпозиционных материалов.

Известно, что полимеры на основе гуанидина обладают высокими комплексообразующими и сорбционными свойствами [2]. Наличие карбоксильных, карбонильных, азотсодержащих функциональных групп в гуанидинсодержащих сополимерах способствует эффективной стабилизации наночастиц металлов, поэтому сополимеры гуанидиниевой соли – 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида (АГХ) – могут выступать в качестве стабилизирующих высокомолекулярных матриц для металлических частиц. Кроме того, сополимеры АГХ обладают антибактериальной активностью [3].

Наночастицы серебра также обладают выраженными антибактериальными свойствами, что позволяет использовать их для усиления или придания антибактериальных свойств различным материалам.

Полиамфолиты на основе 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида и акриловой, метакриловой, кротоновой и винилуксусной кислот, полученные методом радикальной сополимеризации, были исследованы в качестве стабилизаторов наночастиц серебра. Полимерные композиционные материалы, содержащие наночастицы серебра, получены восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в водном растворе гуанидиниевого полиамфолита. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа подтверждено образование композиционных материалов с равномерным распределением сферических серебряных наночастиц размером от 7 до 43.5 нм в гуанидинсодержащей полимерной матрице.

Синтезированные нанокомпозиты обладают выраженным противомикробным действием в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов и являются перспективными для разработки новых лекарственных средств.

*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. Nanomaterials and polymer nanocomposites. Raw materials to applications. Ed. by N. Karak. Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 1–121.
2. Zhao P., Zhou X., Huang Y., Xu Y., Chen S., Zheng C., Jin Y., Xia C. Cationic covalent organic polymers based on guanidine with higher positive potential for selective sorption of  $\text{ReO}_4^-$ : synthesis and DFT calculation // Surf. Interfaces. 2022. Vol. 29. ID 101788.
3. Gorbunova M.N., Zagumenova D.D., Lemkina L.M. Novel biocidal polyampholytes with guanidinium and carboxy groups for drug delivery // Polym. adv. tech. 2023. Vol. 34. № 9. P. 2961–2973.





## Сополимеры акрилонитрила и 1-винилимидазола для формования прекурсоров из расплава

*Осипова Н.И.<sup>1</sup>, Исмаилов Д.А.<sup>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: [natosi2008@yandex.ru](mailto:natosi2008@yandex.ru)*

В настоящее время углеродное волокно (УВ) вызывает большой интерес благодаря своим характеристикам: удельная прочность, жесткость и низкий удельный вес. Поэтому разработка новых методов синтеза прекурсоров УВ и последующего формования волокна является актуальной задачей. Существуют несколько видов прекурсоров УВ, однако основным и наиболее востребованным является полиакрилонитрил (ПАН) и его сополимеры. Формование полимерных волокон осуществляют из раствора или расплава. Формование волокна из раствора имеет ряд многочисленных недостатков, которых можно избежать при переходе к альтернативному способу – формование из расплава. При таком методе формования не используется растворитель, за счет чего значительно увеличивается концентрация полимера. Однако, формование прекурсоров из расплава на основе ПАН является не простой задачей. Это обусловлено тем, что ПАН имеет высокую температуру плавления (317~322 °С), а также при нагревании полимер превращается из линейного в лестничный, теряя способность к течению. Для понижения температуры плавления ПАН применяют различные подходы, одним из которых является введение в ПАН звеньев сомономера.

Согласно литературным данным одним из перспективных сомономером при расплавном формовании является 1-винилимидазол (ВИМ), который позволят не только понизить кристалличность ПАН, но и является инертным сомономером, т.е. не ускоряющим и не ингибирующим реакцию циклизации.

В настоящей работе для получения сополимеров акрилонитрила (АН) и ВИМ предлагается использовать радикальную полимеризацию с передатчиком цепи. В качестве передатчика цепи использовали 2-меркаптоэтанол (МЭ), его содержание варьировали от 1 до 5 мол. %. Содержание сомономера 20 мол. %, полимеризацию проводили в растворе ДМСО. Изучено влияние концентрации МЭ на молекулярно-массовые характеристики сополимеров. Формование волокон осуществлялось из расплава, изучены механические характеристики волокон.





## Комплексы на основе поливинилового спирта и сополимера стиролсульфоновой и малеиновой кислот в водных растворах

Оченков Д.Е., Пышкина О.А., Литманович Е.А.

Магистрант, 2 год обучения

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

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

В работе методами статического и динамического светорассеяния и капиллярной вискозиметрии изучено взаимодействие между поливиниловым спиртом (ПВС) и сополимером стиролсульфоновой и малеиновой кислот в солевой и кислой формах (ПССМNa и ПССМН) в водных растворах в широком концентрационном интервале.

Показано, что между ПВС и сополимером как в кислой, так и в солевой форме происходит взаимодействие – формирование комплексов в полуразбавленных растворах. Взаимодействие полимерных компонентов приводит к изменению границ концентрационных режимов растворов ПВС: в присутствии сополимера концентрация кроссовера ПВС  $C^*$  возрастает, а концентрация образования сетки зацеплений  $C_e$  уменьшается. В результате в растворах комплексов исчезает полуразбавленный режим без зацеплений. В полуразбавленном режиме образование комплекса с сополимером приводит к дополнительному структурированию раствора за счет связывания соседних макромолекул ПВС цепочками сополимера.

Показано также, что в разбавленном растворе взаимодействие наблюдается только между ПВС и солевой формой сополимера, при этом комплексообразование сопровождается компактизацией клубков ПВС, в то время как ПВС и кислая форма сополимера не взаимодействуют и образуют совместимую смесь полимеров.

Предложено наиболее вероятное объяснение наблюдаемого отличия, которое заключается в различии механизмов взаимодействия между ПВС и солевой и кислой формами сополимера. В случае солевой формы сополимера механизм взаимодействия заключается в образовании как межцепных водородных связей между атомом водорода гидроксильной группы ПВС и атомом кислорода сульфогруппы и/или карбоксильной группы в составе ПССМNa, так и ион-дипольных связей между группами  $-SO_3Na$  и/или  $-COONa$  в составе ПССМNa и OH группой в составе ПВС, в то время как в случае кислой формы сополимера механизм взаимодействия заключается в образовании только межцепных водородных связей между атомом водорода гидроксильной группы ПВС и атомом кислорода сульфогруппы и/или карбоксильной группы в составе ПССМН.

Зависимость вязкости от соотношения компонентов как для кислой, так и для солевой формы сополимера соответствует совместимой смеси полимеров в общем растворителе, что обосновывает перспективность использования смесей ПВС – ПССМNa для создания пленкообразующих композиций на их основе.

Работа выполнена в рамках проекта “Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений” (госбюджет, номер АААА-А21-121011990022-4).



## Термо- и механочувствительные полимер-диспергированные холестерические жидкие кристаллы

*Павлов С.Н., Баленко Н.В., Шibaев В.П., Бобровский А.Ю.*

*Аспирант, 1 год обучения*

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

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

В настоящее время большой интерес вызывают «умные» стимул-чувствительные материалы, способные изменять свои свойства в результате воздействия на них таких факторов, как свет, температура, электрическое и магнитное поле и механическое напряжение. Одним из материалов, способных изменять оптические свойства под действием указанных стимулов, являются жидкие кристаллы (ЖКр). На их основе создают жидкокристаллические (ЖК) полимеры и композиционные материалы, сочетающие хорошие физико-механические свойства полимеров и уникальные оптические свойства ЖКр. Благодаря чувствительности холестерических ЖКр к механической деформации, введение их в виде капель в прозрачную эластичную полимерную матрицу позволяет получить механочувствительный материал, способный изменять свой цвет при деформации. Использование термочувствительного холестерика, изменяющего оптические свойства при нагревании, открывает возможность термонастройки пика селективного отражения света (СОС) плёнки композита. Таким образом, ЖК-композит, содержащий термочувствительный холестерик, способен демонстрировать одновременно термо- и механочувствительность.

В данной работе были получены две ЖК-смеси на основе производных холестерина различного состава и с разным диапазоном термочувствительности. Эти смеси были диспергированы в виде капель размером от нескольких до десятков микрон в пластифицированном глицерином поливиниловом спирте. Нагревание полученных плёнок композитов приводит к появлению цвета, а также пика СОС, который смещается в коротковолновую область спектра при нагревании (рис. 1).

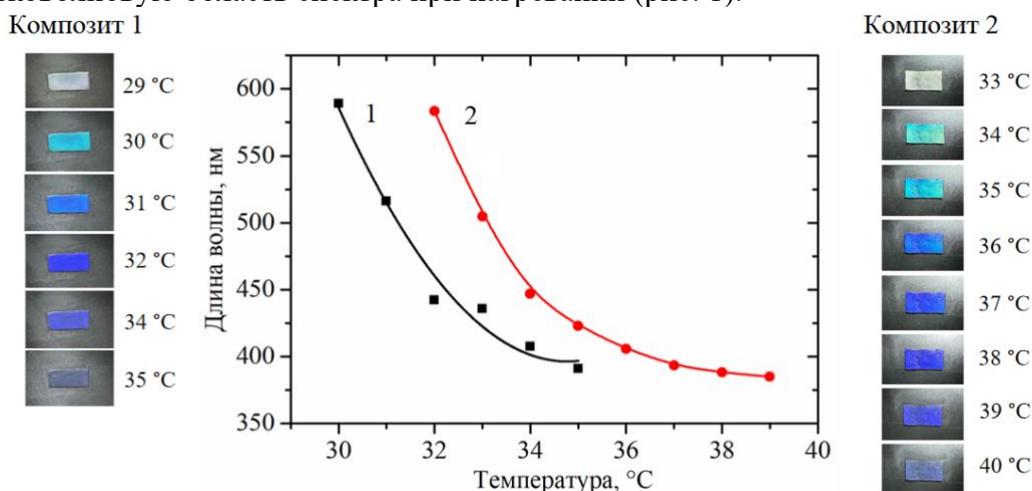


Рис. 1. Демонстрация изменения цвета композитов при увеличении температуры и зависимость длины волны пика СОС от температуры

Термохромизм полученных ЖК-смесей и композитов связан с формированием элементов смектического порядка при охлаждении, что приводит к раскрутке холестерической спирали. Изучены механохромные свойства композитов и обнаружено, что растяжение плёнок композитов приводит к обратимому синему сдвигу пика СОС. Этот эффект вызван механо-индуцированным уменьшением шага спирали холестерика при сжатии холестерических капель.

Полученные композиты могут найти применение в фотонике, оптоэлектронике, записи и хранении информации и т.д.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (22-13-00055).*

**Интерполиэлектролитный комплекс с наночастицами  $\text{Ag}_2\text{O}$  как перспективный материал для создания покрытий с двойным биоцидным действием****Пальцев О.С., Марина В.И., Пигарева В.А.***Студент, 2 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [ol.paltsev@yandex.ru](mailto:ol.paltsev@yandex.ru)*

Применение низкомолекулярных биоцидов имеет существенные недостатки, связанные со способами нанесения, эффективностью действия в течение длительного времени, а также резистентностью бактерий к широкому спектру антибиотиков. Биоцидные композиции на основе интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) представляют практический интерес, так как обладают свободными заряженными группами, обеспечивающими биоцидное действие и адгезию к гидрофильным поверхностям. Гидрофобные области могут позволить повысить адгезию к гидрофобным поверхностям и модифицировать системы с помощью низкомолекулярных соединений, например, оксида серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Такая система будет обладать повышенной устойчивостью и двойным биоцидным действием. В данной работе проведено исследование свойств ИПЭК на основе полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ) и полистиролсульфоната натрия (ПСС), а также их модификация с использованием наночастиц (НЧ)  $\text{Ag}_2\text{O}$  для получения тройного композита ПДАДМАХ/ПСС/ $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Исследование взаимодействия ПДАДМАХ с ПСС проводилось с использованием турбидиметрического титрования раствора ПДАДМАХ. Отмечено, что водорастворимые ИПЭК получают при соотношениях анионных и катионных групп в составе полимеров [ПСС]/[ПДАДМАХ] до значения 0.16. Фазовое распределение в растворах водорастворимых ИПЭК изучалось в присутствии простых солей с моно- и двухвалентными ионами. Все исследованные комплексы устойчивы к разделению фаз в широком диапазоне ионной силы растворов.

Включение НЧ  $\text{Ag}_2\text{O}$  в комплекс проводили при помощи ультразвукового диспергирования (УД) крупнозернистого порошка в растворе ИПЭК. С помощью просвечивающей электронной микроскопии оценено, что НЧ имеют средний размер порядка 5-6 нм. Установлено, что частицы сохраняют свой размер в течение длительного времени после получения методом УД. Агрегативная устойчивость ПДАДМАХ/ПСС/ $\text{Ag}_2\text{O}$  в растворе оценена с помощью спектрофотометрии и динамического светорассеяния. Система показала достаточную коллоидную стабильность.

Биоцидные свойства системы ПДАДМАХ/ПСС/ $\text{Ag}_2\text{O}$  изучены микробиологическими методами. Комплексообразование с ПСС не влияло на антибактериальную эффективность ПДАДМАХ, в то время как образование тройных комплексов с оксидом серебра повышало антимикробную активность.

Таким образом, учитывая высокую антибактериальную активность и агрегативную устойчивость, тройные системы на основе ИПЭК и НЧ  $\text{Ag}_2\text{O}$  являются перспективным материалом для использования в качестве антибактериальных покрытий.





## Влияния природы и состава осадительных ванн на свойства волокон, формируемых из растворов ПАН в NMMO

*Пальчикова Е.Э., Виноградов М.И.*

*Аспирант, 4 года обучения*

*ИНХС РАН, Москва, Россия*

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

Технические нити ПАН в настоящее время являются наиболее востребованным прекурсором для производства углеродных волокон с прочностью до 10 ГПа, при этом более 98% углеродных волокон производится на его основе. ПАН является карбоцепным полимером, расположение нитрильных групп в цепи при термоокислительной стабилизации способствует реакциям циклизации, образуя лестничный полимер, что является первым этапом получения углеродного волокна.

ПАН-волокна получают промышленным способом методом формования из растворов в высокополярных апротонных растворителях, таких как ДМСО, ДМФА, ДМА и др. Следует отметить, что данные растворители имеют такие недостатки, как высокая упругость паров, токсичность, нестабильность раствора из-за гигроскопичности, сложность регенерации.

Учитывая это, большой интерес вызывает промышленный органический растворитель донорного типа N-метилморфолин-N-оксиде (NMMO), который обладает высокой степенью регенерации до 99,9%. NMMO относится к числу новых растворителей ПАН и позволяет получать высококонцентрированные растворы ПАН, содержащие до 56% полимера.

Получить высококонцентрированные растворы ПАН в NMMO возможно благодаря оригинальному отечественному способу твердофазного растворения полимера в NMMO. Суть этого метода в взаимодействии ПАН с кристаллическим растворителем – NMMO, реализующиеся при одновременном воздействии на систему сдвиговых напряжений и давления, в результате чего образуется «твердый раствор», который затем обрабатывается путем непрерывной экструзии и формируется в осадительные ванны, методом сухо-мокрого формования.

При формировании волокон из раствора, для того чтобы зафиксировать форму полимерной фазы, необходимо диффузионное удаление растворителя, что приводит к временным градиентам концентрации удаляемых компонентов. В зависимости от скорости процесса коагуляции волокна в ванне, т.е. от скорости диффузии, осадители делятся на жесткие и мягкие. Для растворов ПАН жестким осадителем является вода. Для смягчения процесса осаждения, в осадительную ванну добавляется растворитель, получая двухкомпонентную осадительную смесь. Чем больше концентрация растворителя в осадительной ванне, тем плавнее протекает процесс коагуляции волокна, снижается размер и количество дефектов, и за счет демпфирования структуры оболочка-ядро возможно повысить кратность вытяжки волокна в осадительной ванне. Важно отметить, что слишком большое количество растворителя в осадительной ванне приводит не к осаждению волокон, а к их растворению, т.е. поверхность становится "рыхлой". Состав осадительной ванны должен соответствовать используемому раствору полимера, чтобы волокна получались правильной круглой формы, дефекты нивелировались, струя равномерно загеливалась, а остаточный растворитель вымывался из волокон.

Одним из основных способов изменения морфологии волокон является варьирование условий осаждения полимера из раствора, а именно температуры, природы и состава осадительной ванны. В данной работе изучали влияния природы и состава осадительных ванн на структуру, морфологию и механические характеристики волокон, формируемых из растворов ПАН в NMMO.



**Синтез и исследование свойств водных полиуретановых дисперсий на основе олигоизоциануратов изофорондиизоцианата: влияние природы олигодиола****Панин Е.О.<sup>1,2</sup>, Джалмуханова А.С.<sup>2</sup>, Карпов С.В.<sup>2</sup>,****Перепелицына Е.О.<sup>2</sup>, Черняев Д.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>*Группа полиуретанов отдела полимеров и композитных материалов (ОПиКМ),**Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской**химии РАН, Черноголовка, Россия**E-mail: [Panin.EO@yandex.ru](mailto:Panin.EO@yandex.ru)*

При синтезе однокомпонентных вододиспергируемых полиуретанов (ВДПУ) основной стадией является получение преполимера. Для его синтеза используются различные диизоцианаты, например, изофорондиизоцианат (ИФДИ) [1]. Потенциально при синтезе ВДПУ эти диизоцианаты могут быть заменены на олигоизоцианураты (ОИЦ), являющиеся продуктами реакции циклотримеризации диизоцианатов (схема 1).

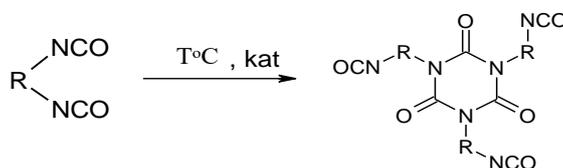


Схема 1. Схема реакции циклотримеризации диизоцианатов.

Известно [2], что полиуретаны, полученные с использованием олигоизоциануратов, обладают повышенной термо-, огнестойкостью, а также устойчивостью к УФ-излучению и гидролизу. Наиболее предпочтительным, на наш взгляд, для синтеза ВДПУ является использование ОИЦ на основе ИФДИ. Это связано с тем, что в его составе содержатся две изоцианатные группы (алифатическая и циклоалифатическая), которые являются относительно устойчивыми к гидролизу и имеют различную реакционную способность [3].

В настоящей работе по методике [4] был проведён синтез ВДПУ на основе ОИЦ ИФДИ с конверсией изоцианатных групп 35% и олигодиолов различного строения: поли(1,4-бутиленадипинат) (ПБА), поли(тетрагидрофуран)диол (ПФ), поликапролактондиол (ПКЛ). Были изучены свойства конечных дисперсий (масса сухого остатка, динамическое рассеяние света (ДРС)), а также свойства полиуретанов, полученных из дисперсий (ИК-спектроскопия (ИКС), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА), гель-проникающая хроматография раствора (ГПХ)).

### Литература

1. Saeedi S., Omrani I., Bafkary R., Sadeh E., Shendi H., Nabid M. Facile preparation of biodegradable dual stimuli-responsive micelles from waterborne polyurethane for efficient intracellular drug delivery // *New Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 43. P. 18534-18545
2. Шмитц И., Мундшток Х., Борисов А., Сырейчиков А., Буланов М., Филипс Л. Алифатические полиизоцианаты для современных полиуретановых лакокрасочных материалов // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2006. № 8. С. 3-6
3. Карпов С.В., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Джалмуханова А.С., Малков Г.В., Бадамшина Э.Р. Кинетические закономерности образования уретана из изофорондиизоцианата: влияние природы катализатора и растворителя // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 4. С. 429-435.
4. Karpov S.V., Dzhalmukhanova A.S., Chernyayev D.A., Lodygina V.P., Komratova V.V., Malkov G.V., Badamshina E.R. Investigation of isophorone diisocyanate oligoisocyanurate effect on water dispersible polyurethane properties // *Bulletin of the Karaganda university*. 2020. Т. 97, № 1, С. 43-51





## Изменение диэлектрических свойств полимерных пленок при отжиге в парах растворителя

Плотникова А.С.<sup>1,2</sup>

Студентка, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: [dusyaplotnikova02@gmail.com](mailto:dusyaplotnikova02@gmail.com)

Большинство полимеров представляют собой диэлектрики, макромолекулы которых ориентируются в электрическом поле вдоль линий напряженности. Данный эффект может быть с успехом использован для ориентации наноструктур с характерным размером 10 нм [1]. К таким наноструктурам относятся морфологии, возникающие при микрофазном разделении блок-сополимеров, обладающих достаточным диэлектрическим контрастом, то есть разницей в значениях диэлектрической проницаемости отдельных блоков [2]. При отжиге полимерной пленки в электрическом поле существенное значение имеет подвижность макромолекул, одним из способов повышения которой является использование паров растворителя [3].

Нами измерены частотные зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости для сухих пленок блок-сополимера полистирол-поли-2-винилпиридина (ПС-П2ВП) и гомополимеров полистирола (ПС), поли-2-винилпиридина (П2ВП) и поли-4-винилпиридина (П4ВП). Изучено влияние паров растворителя на диэлектрические свойства пленок ПС, П2ВП, П4ВП. Разработана методика измерения диэлектрических характеристик сильно набухающих пленок конденсаторным методом, позволяющая проводить исследования в реальном времени без изменения геометрии образцов. Количественно интерпретирован эффект экранировки межцепных взаимодействий, предположительно связанный со снижением температуры стеклования при набухании полимерных пленок в парах растворителя.

Проведенное исследование показало, что диэлектрическая проницаемость диблок-сополимера ПС-П2ВП может быть приблизительно вычислена по аддитивной схеме на основе данных по составу блок-сополимера. Обнаружено, что отжиг в парах воды и хлороформа приводит к заметному росту действительной части диэлектрической проницаемости образца. Показано, что снижение температуры стеклования полимера в присутствии низкомолекулярного вещества может быть приближенно описано с помощью метода групповых вкладов [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00411). Автор выражает благодарность с.н.с. к.х.н. Дерикову Я.И., с.н.с. Мерекалову А.С. и д.ф.-м.н. профессору РАН Кудрявцеву Я.В.

### Литература

1. Olszowka V., Tsarkova L., Böker A. // *Soft Matter*. 2009. V. 5. P. 812.
2. Pester C.W., Liedel C., Ruppel M., Böker A. // *Prog. Polym. Sci.* 2017. V. 64. P. 182.
3. Merekalov A.S., Derikov Y.I., Ezhov A.A., Kriksin Yu.A., Erukhimovich I.Ya., Kudryavtsev Y.V. // *Polymer*. 2023. V. 264. Art. № 125544.
4. Askadskii A.A., Matseevich T.A., Markov V.A. // *Polym. Sci. Ser. A*. 2016. V. 58. P. 506.



**Полимеры и ионные жидкости на основе триазин-триазолов****Подрезов Г.А.<sup>1,2</sup>, Петров А.О.<sup>2</sup>, Карпов С. В.<sup>2</sup>, Малков Г.В.<sup>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 физической химии и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия**E-mail: [georgepodrezov@gmail.ru](mailto:georgepodrezov@gmail.ru)*

1,3,5-триазин и 1,2,3-триазол — это шести- и пятичленные гетероциклы, соответственно, содержащие в кольце три атома азота. Они обладают рядом уникальных свойств, которые подпитывают интерес химиков, особенно в последние годы и благодаря которым эти структуры активно исследуются и оказываются применимы в самых разных областях: биохимия [3], конденсированные энергоёмкие системы [4], катализ [5] и др. Благодаря большому значению энтальпии образования, термической и химической стабильности, соединения на основе данных гетероциклов обладают большой перспективой использования их в качестве компонентов конденсированных энергетических систем [6]. В тоже время N-метелированные 1,2,3-триазолы являются ионными жидкостями, которые могут быть применены в качестве уникальных растворителей, абсорбентов [7] и энергоёмких солей [8]. Такой большой спектр прикладных задач, решаемых с использованием соединений, содержащих в своей структуре триазиновые и триазольные циклы, вызывает интерес к исследованию соединений данного класса.

Ранее были получены сверхразветвленные полимеры на основе триазин-триазолов [9]. Данный класс полимеров обладает высокой энтальпией образования и химической стабильностью и перспективой использования в качестве энергоёмкой модифицирующей добавки к пластифицирующим полиуретанам [10]. Недостатком данных полимеров является ограниченная растворимость в сильнополярных растворителях (ДМСО, ДМФА и т.д.) и их совместимость с рядом широко используемых полимеров. Преобразование полимеров в ионные соли позволит увеличить их растворимость в полярных растворителях и совместимость с полимерами различного класса. Кроме того, выбор противоиона в получаемых полимерных ионных жидкостях позволит варьировать свойства получаемых продуктов и открывает новые области применения полимеров.

В данной работе был произведен расчет энтальпии образования олигомерных и полимерных триазин-триазолов, ионных жидкостей на их основе и показано влияние противоиона в составе ионной жидкости на значение энтальпии образования. На основании расчётных данных была предложена идея создания высокоэнергоёмких систем, которые представляли бы из себя ионные жидкости, где анионом являются  $NO_3^-$  или  $N_3^-$ , а катионом сверхразветвлённый полимер. Также в ходе данной работы была разработана методика получения олигомерных и полимерных триазин-триазольных ионных жидкостей.

**Литература**

1. Giacomelli G., Porcheddu A., Luca L. D. [1, 3, 5]-Triazine: a versatile heterocycle in current applications of organic chemistry //Current Organic Chemistry. 2004: Т. 8., №. 15., С. 1497.
2. Totobenazara J., Burke A. J. New click-chemistry methods for 1, 2, 3-triazoles synthesis: Recent advances and applications //Tetrahedron letters. – 2015. – Т. 56. – №. 22. – С. 2853.
3. Dheer D., Singh V., Shankar R. Medicinal attributes of 1, 2, 3-triazoles: Current developments //Bioorganic Chemistry. – 2017. – Т. 71. – С. 30-54.
4. Zhang Q., Jean'ne M. S. Growing catenated nitrogen atom chains //Angewandte Chemie International Edition. – 2013. – Т. 34. – №. 52. – С. 8792-8794.
5. Petronilho A. et al. Photolytic water oxidation catalyzed by a molecular carbene iridium complex //Dalton Transactions. – 2012. – Т. 41. – №. 42. – С. 13074-13080.





## Синтез и исследование свойств модифицированных вододисперсионных полиуретанов

Полякова Е.А.<sup>1</sup>, Чудмаева Ю.В.<sup>2</sup>, Туманов В.А.<sup>3</sup>, Карнов С.В.<sup>4</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Липецкий Государственный Технический Университет, Липецк, Россия

<sup>2</sup>Мордовский Государственный Университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

<sup>3</sup>Ивановский Государственный Университет, Иваново, Россия

E-mail: [ekaterina.polyakova697@mail.ru](mailto:ekaterina.polyakova697@mail.ru)

Современное сельское хозяйство невозможно представить без пестицидов. Согласно статистике Продовольственной и Сельскохозяйственной Организации Объединенных Наций, борьба с паразитами и болезнетворными организмами с помощью пестицидов восстановила 30% от общего объема производства сельскохозяйственной продукции во всем мире. Тем не менее, технология применения пестицидов недостаточно эффективна. Для применения биоактивных веществ их нужно перевести в жидкую фазу, наиболее простой и распространенный способ – использование эмульгатора. Однако из таких систем высвобождение пестицида происходит практически сразу после нанесения, из-за чего большая его часть разлагается либо смывается дождевыми водами. Таким образом, согласно исследованиям, всего 10% используемых в мире пестицидов выполняют свою функцию по защите растений. Остальное попадает в окружающую среду, загрязняя почву и воду, что в свою очередь приводит к отравлению живых организмов.

Для снижения отрицательного воздействия на природу в настоящее время ведутся разработки новых способов доставки пестицидов. Перспективным направлением является использование полимерной матрицы в качестве наноконтейнеров для молекул пестицида. Предметом настоящего исследования были выбраны вододисперсионные полиуретаны. Они склонны к самоорганизации и могут образовывать мицеллы. Поэтому гидрофобные молекулы биологически активных веществ, попадая в водную дисперсию полимера, могут инкапсулироваться в него. Существует соединения, способные образовывать комплексы включения с различными пестицидами, например, циклодекстрины. В ранее изученной литературе была рассмотрена возможность химического включения неполного нитрата  $\beta$ -циклодекстрина. Нами было выдвинуто предположение о возможности физической модификации полным нитратом  $\gamma$ -циклодекстрина вододисперсионных полиуретанов.

Цель: исследование влияния содержания полного нитрат  $\gamma$ -циклодекстрина на свойства вододисперсионных полиуретанов.

В ходе выполнения работы были синтезированы образцы с 0%, 5%, 15% содержанием полного нитрата  $\gamma$ -циклодекстрина и проведены следующие физико-химические методы анализа: ИК-, УФ-спектроскопия, ДРС.

По результатам проведенных исследований была показана принципиальная возможность получения вододисперсионных полиуретанов, модифицированных физически связанным полным нитратом  $\gamma$ -циклодекстрина. Состав всех полученных соединений был установлен с использованием метода ИК-спектроскопии. Было установлено, что в результате введения полного нитрата  $\gamma$ -циклодекстрина в состав вододисперсионных полиуретанов происходит реорганизация структуры их водных дисперсий, что проявляется в снижении критической концентрации мицеллообразования. С помощью метода динамического рассеяния света было показано, что при введении 5% полного нитрата  $\gamma$ -циклодекстрина не наблюдается существенного изменения размера частиц, тогда как при добавлении 15% полного нитрата  $\gamma$ -циклодекстрина происходит уширение распределения частиц по размеру и увеличение среднего размера частиц.

Работа выполнена по теме Государственного задания № 124013000722-8.



**Влияние водорастворимых полимеров на свойства цистеин-серебряного геля****Полякова Е.Э.<sup>1</sup>, Вишневецкий Д.В.<sup>1,2</sup>, Мехтиев А.Р.<sup>2</sup>, Аверкин Д.В.<sup>3</sup>***Студента, 3 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*Тверской государственной университет, Тверь, Россия*<sup>2</sup>*Институт Биомедицинской химии РАН, Москва, Россия*<sup>3</sup>*Российский метрологический институт технической физики и радиотехники,  
пгт Менделеево, Россия**E-mail: [elizabeth03pol@gmail.com](mailto:elizabeth03pol@gmail.com)*

В последние годы гидрогели на основе низкомолекулярных соединений стали объектом активного исследования, в частности в качестве перспективных материалов в медицине [1]. Вследствие того, что процесс самосборки в данных системах протекает путем слабых межмолекулярных взаимодействий, такие гели, как правило, имеют низкую вязкость [2]. Цель настоящей работы - улучшение механических свойств одной из таких систем, геля на основе L-цистеина и нитрата серебра, путём добавления к исходному цистеин-серебряному золю (ЦСЗ) следующих полимеров: поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП) и полиэтиленгликоль (ПЭГ).

Для того чтобы детально выяснить процессы, происходящие между частицами ЦСЗ и полимерами, а также природу межмолекулярных взаимодействий между этими объектами, были использованы современные физико-химические методы анализа.

Реологические испытания показали, что добавление полимеров увеличивает вязкость геля по сравнению с таковым без них. Наибольшую вязкость обнаружили у образца с ПВС. На УФ-спектрах систем было зафиксировано, что положение основных полос поглощения ЦСЗ не меняется при введении полимеров. Распределение частиц по размерам, полученным с помощью динамического рассеяния света, бимодально для всех систем. Размеры частиц незначительно увеличиваются для систем на основе ПВП и ПЭГ, а для системы на основе ПВС размер частиц увеличивается в 2-4 раза. Благодаря рН-метрии был выявлен довольно сильный сдвиг в более щелочную область при введении в исходный золь ПВС. Измерение значений дзета-потенциала показало, что при добавлении в золь полимеров они не меняются. Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что только гели на основе ПВС формируют регулярную макропористую структуру. Манипуляции с гелем на основе ПВС дали возможность получить макропористую пленку, с хорошими механическими характеристиками, набуханием в воде и адгезией к кожному покрову, при этом структура ЦСЗ осталась стабильной с равномерным распределением частиц по поверхности и объему пленки. Эксперименты *in vitro* показали, что гидрогели нетоксичны для нормальных клеток человека эмбриональных фибробластов в течение более чем трех суток, при этом даже наблюдается небольшая пролиферация клеток. Полученные материалы потенциально могут быть использованы в регенеративной медицине.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственной поддержки создания и развития исследовательских центров мирового уровня "Цифровой биодизайн и персонализированное здравоохранение" (№ 075-15-2022-305).*

**Литература**

1. Hussey G.S., Dziki J.L., Badylak S.F. Extracellular matrix-based materials for regenerative medicine. // Nature Reviews Materials. 2018. Vol. 3. P. 159–173.
2. Du X., Zhou J., Shi J., Xu B. Supramolecular hydrogelators and hydrogels: From soft matter to molecular biomaterials. // Chemical Reviews. 2015. Vol. 115. P. 113165–13307.





## Поверхностное натяжение дисперсий статистических сополимеров винилпиридина и алкилакрилатов в воде

Пономарева Д.А., Силантьева Е.В.

Студент, 1 курс магистратуры

МИРЭА - Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [d89169750510@yandex.ru](mailto:d89169750510@yandex.ru)

Все чаще в современном мире в различных областях стали использовать дисперсии частиц амфифильных сополимеров. Примерами таких сополимеров могут быть сополимеры винилпиридина (ВП), например, их можно использовать для получения наноконтейнеров или стабилизации квантовых точек. Одними из самых важных характеристик амфифильных сополимеров, определяющих их будущее применение, является их состав, длина цепи, а также способность к самоорганизации в частицы.

Настоящая работа посвящена изучению коллоидно-химических свойств дисперсий статистических сополимеров ВП и метилакрилата (МА), бутилакрилата (БА) и метилметакрилата (ММА), полученных полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации в массе в присутствии додецилтрифокарбоната цианопропионовой кислоты. Содержание алкилакрилатов в мономерной смеси сохраняли постоянным при значении 5 % мольн. Сополимеры характеризовались узким ММР, молекулярная масса не превышала 35000 г/моль.

Из литературы известно, что ПВП относят к рН- и термочувствительным полимерам, характеризующимся в водных средах нижней критической температурой растворения [1]. При рН = 3 были получены изотермы поверхностного натяжения,  $\sigma$ , водных дисперсий при комнатной температуре, а также рассчитаны значения критической концентрации агрегации (ККА). Сополимер, содержащий наименее гидрофобный МА снижал  $\sigma$  до ~ 40 мН/м, тогда как остальные сополимеры, содержащие ММА и БА ~ до 50 мН/м (рис. 1). ККА для П(ВП-со-МА) составила 0.002 % масс., для П(ВП-со-БА) – 0.001 % масс. и для П(ВП-со-ММА) – 0.0006 % масс., т.е. наименьшим значением ККА характеризовался сополимер, содержащий наиболее гидрофобный ММА.

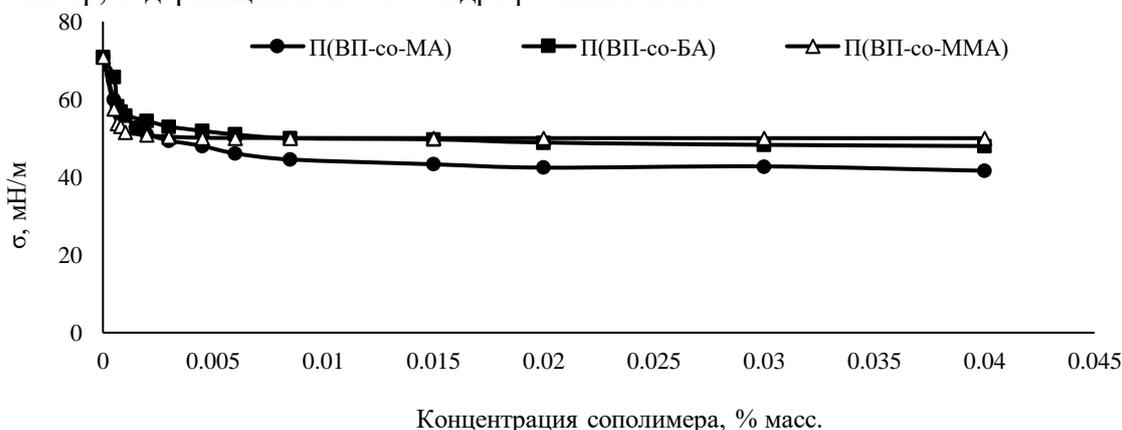


Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения водных дисперсий сополимеров ВП с МА, БА и ММА. рН = 3. 25 °С

Кроме того, методом динамического рассеяния света был оценен дисперсный состав. Для всех сополимеров до ККА наблюдали унимодальное распределение частиц по размерам со средним диаметром от 5 до 8 нм, что соответствует макромолекулам форме юнимеров. При достижении ККА средний диаметр частиц увеличился до 60-80 нм, что подтверждает самоорганизацию.

### Литература

1. Gil E.S., Hudson S.M. Stimuli-reponsive polymers and their bioconjugates // Prog. Polym. Sci. Vol. 2004. 29. P. 1173-1222.





## Свойства магнитовосприимчивых гранул биополимера альгината

**Прокопиев И.В.**

*Студент, 4 курс специалитета*

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

*E-mail: [prokopiv@polly.phys.msu.ru](mailto:prokopiv@polly.phys.msu.ru)*

Объектом изучения в настоящей работе являются гранулы альгината натрия. Данный полимер является солью альгиновой кислоты – неразветвленного сополимера, образованного двумя остатками полиуроновых кислот: D-маннуровой и L-гулуровой. Её получают, например, из таких водорослей как *Laminaria hyperborea*, *Laminaria japonica*, *Sargassum vulgare*. Альгинат натрия широко используется в различных сферах промышленности. Например, в пищевой промышленности он часто используется в качестве стабилизатора и загустителя, а в медицинской в качестве антацида [1]. Кроме того, альгинат имеет перспективы применения в нефтедобывающей промышленности, в которой можно использовать магнитовосприимчивые гранулы альгината для создания пробки для контроля водопритоков в скважине [2].

В работе было изучено набухание гранул при разных условиях. В результате были получены макрогели, образованные из гранул, сконцентрированных в области магнитного поля. Были исследованы закономерности набухания и разрушения гранул при изменении условий их приготовления и состава раствора, в котором они набухают. В первую очередь было рассмотрено набухание гранул в растворах NaCl и NaHCO<sub>3</sub>, так как грунтовые воды в нефтедобыче содержат большое количество солей. Было замечено, что при предварительной сушке гранул можно добиться большого относительного изменения размеров гранул при набухании. Показано, что для получения макрогеля с хорошими механическими свойствами для образования пробки необходимы пластические деформации, поэтому были использованы предварительно высушенные гранулы двух типов: набухшие в растворе NaHCO<sub>3</sub> в течение 10 минут и 20 минут. Таким образом получается «цемент и кирпичи», пластичные и упругие гранулы для «строительства» пробок. Такие пробки получаются практически однородными, а значит способны хорошо блокировать потоки воды. Наконец, было рассмотрено набухание в водно-спиртовой смеси и в углеводороде декане. Поскольку в водно-спиртовой смеси набухания не происходит, то ее можно использовать, например, для хранения гранул.

Получены магнитные гранулы альгината, и изучено их набухание в растворах солей, в которых часть ионов кальция выходит в раствор, дополнительно увеличивая степень набухания гранул. Были получены макрогели из набухших гранул, сконцентрированных в области действия магнитного поля. Прочные однородные макрогели были получены при комбинировании гранул с разными плотностями сшивки (и степенями набухания). Показано, что в водно-спиртовых смесях и углеводороде (декане) уменьшается степень набухания гранул, так как ухудшается качество растворителя. Полученные гранулы могут быть использованы для селективной блокировки потоков воды в нефтедобывающей скважине за счет образования макрогелевой пробки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 21-73-30013).*

### Литература

1. Е. Ю. Плотникова - “Актуальность антацидов и альгинатов в лечении заболеваний органов пищеварения” 2015.-N 2.-С.58-63. Библ. 45 назв.
2. Philippova, O. & Varabanova, A. & Molchanov, Vyacheslav & Khokhlov, Alexei. (2011). Magnetic polymer beads: Recent trends and developments in synthetic design and applications. *European Polymer Journal*. 47. 542-559. 10.1016/j.eurpolymj.2010.11.006.





## Исследование ионной проводимости квази-твёрдых полимерных смесевых электролитов на основе поливинилиденфторида и метакриловых полимеров

Ревенков А.Р., Климов В.В., Завидов О.В.

Студент 2 курса магистратуры

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

E-mail: [Ar-rev1@mail.ru](mailto:Ar-rev1@mail.ru)

Активный рост отрасли литий-ионных аккумуляторов, вызванный, в частности, бурным развитием электротранспорта, приводит к увеличению требований пожарной безопасности. В классическом литий-ионном аккумуляторе в качестве электролита используется соль лития в апротонном растворителе, что провоцирует при циклах заряда и разряда рост дендритов. Дендриты — это недиссоциирующие ветвевобразные комплексные соединения лития, способные нарушать герметичность системы и вызывать короткое замыкание, что приводит к пожарам и утечке токсичного электролита. Самым перспективным решением данной проблемы является замена жидкого электролита на твёрдый полимерный, что позволяет снизить вероятность дендритообразования и исключить утечку токсичных веществ. Однако данный тип электролитов имеет существенную проблему – низкую ионную проводимость. В то время как проводимость жидких электролитов составляет  $10^{-2}$  См\*см<sup>-1</sup>, у твердых полимерных электролитов она колеблется в районе  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  См\*см<sup>-1</sup> [1]. Существует множество способов увеличить ионную проводимость, одним из которых является использованием квази-твёрдых полимерных систем, содержащих небольшое количество остаточного растворителя [2].

Целью данной работы является получение квази-твёрдых полимерных электролитов (ТПЭ) с небольшим остаточным содержанием растворителя (до 30 масс. %) на основе смесей поливинилиденфторида (ПВДФ) с полиглицидилметакрилатом (ПГМА) и поли-2-гидроксиэтилметакрилатом (ПГЭМА). Данные полимеры были выбраны в качестве основы для ТПЭ, так как они имеют электроотрицательные группы способные координировать ионы лития при циклах заряда и разряда. Метакриловые полимеры также обладают высокой степенью аморфности, что позволит увеличить ионную проводимость (перенос ионов происходит только в аморфных областях), а ПВДФ придаст плёнкам ТПЭ необходимые физико-механических свойства. В качестве источников ионов лития использовали соль гексафторофосфат лития (LiPF<sub>6</sub>), а в качестве растворителя диметилформамид (ДМФА). Для полученных пленок квази-твёрдых полимерных электролитов была исследована ионная проводимость методом импеданса, а также была собрана ячейка для исследования электрохимических показателей.

Таким образом, получены квази-твердые полимерные электролиты с небольшим остаточным содержанием растворителя (до 30%) на основе ПВДФ в смеси с ПГМА или ПГЭМА и исследована их ионная проводимость, которая составила до  $10^{-3}$  См\*см<sup>-1</sup>. Тестовая ячейка (катод на основе LiFePO<sub>4</sub>; анод – металлический литий) с ТПЭ продемонстрировала высокие электрохимические показатели с удельной емкостью 154 мАч/г и стабильной работы в течение не менее 500 циклов.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUC-2023-0003 на основании соглашения № 075-03-2023-055 от 13.01.2023).*

### Литература

1. Wu K. et al. Incombustible solid polymer electrolytes: A critical review and perspective //Journal of Energy Chemistry. – 2024.
2. Zhu M. et al. Recent advances in gel polymer electrolyte for high-performance lithium batteries //Journal of energy chemistry. – 2019. – Т. 37. – С. 126-142.



**Молекулярно–динамическое моделирование процессов растворения поли–N–изопропилакриламида в воде****Рубцов Д.А.<sup>1</sup>, Зубанова Е.М.<sup>1</sup>, Тимашев П.С.<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>*Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, Научно-технический парк биомедицины, Москва, Россия**E-mail: [dmitrii.rubtsov@chemistry.msu.ru](mailto:dmitrii.rubtsov@chemistry.msu.ru)*

Термочувствительные полимеры — полимеры, резко меняющие свои физико–химические свойства, чаще всего растворимость, при изменении температуры. Наиболее распространены полимеры с нижней критической температурой растворения (НКТР). Такие полимеры растворимы в полярных жидкостях, а при нагревании претерпевают фазовый переход «клубок–глобула»: при повышении температуры гидрофильные клубки частично дегидратируются и сворачиваются в полимерные глобулы. Одним из таких полимеров является поли–N–изопропилакриламид (ПНИПАМ) [1]. Одно из таких применений термочувствительных полимеров — это полимерные покрытия для получения клеточных структур. В этом случае при температурах выше НКТР клетки прилипают к поверхности полимера и размножаются. При понижении температуры полимерное покрытие растворяется, и клетки отходят без внешнего взаимодействия. Таким образом, процесс открепления клеток определяется растворением полимера [2].

В настоящем докладе обсуждается молекулярно–динамическое моделирование процессов растворения поли–N–изопропилакриламида в воде. Подходы молекулярной динамики активно применяются для моделирования поведения термочувствительных полимеров в воде, в основном для моделирования перехода клубок–глобула при повышении температуры [3]. Однако работ по моделированию растворения термочувствительных полимеров в воде, сопровождающемуся переходом глобула–клубок, мало, хотя именно этот переход определяет процесс открепления клеточных структур. В нашей работе в качестве моделей были выбраны молекулы ПНИПАМ длиной 20 звеньев и 50 звеньев и система, включающая две молекулы ПНИПАМ длиной 20 звеньев. Молекулярно–динамическое моделирование было проведено с использованием реакционных силовых полей (ReaxFF), разработанных для растворов белков. На первом этапе было проведено моделирование изолированных молекул ПНИПАМ в ансамбле NVT при 298 К и ячейки воды в ансамбле NPT при 298 К. Полученные конформации были объединены, после чего проводили моделирование растворения ПНИПАМ в воде в ансамбле NPT при температурах ниже и выше НКТР. Для контроля изменения конформации полимерной цепи рассчитывали радиусы инерции молекулы ПНИПАМ. Показано, что при температуре ниже НКТР (298 К) молекула ПНИПАМ переходит из глобулярной конформации в линейную клубкообразную, что сопровождается увеличением радиуса инерции молекулы полимера с 9 до 23 Å в течение 15 нс.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 24–23–00196) и с использованием ресурсов вычислительного кластера Научно–технологического парка биомедицины Первого МГМУ им. И.М. Сеченова.*

**Литература**

1. Lanza S., Armelin E. Poly(N-isopropylacrylamide) and Copolymers: A Review on Recent Progresses in Biomedical Applications // Gels. 2017. Vol. 3, № 4. P. 36.
2. Ward M.A., Georgiou T.K. Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications // Polymers (Basel). 2011. Vol. 3, № 3. P. 1215–1242.
3. Alaghemandi M., Spohr E. Molecular Dynamics Investigation of the Thermo-Responsive Polymer Poly(N-isopropylacrylamide) // Macromol Theory Simul. 2012. Vol. 21, № 2. P. 106–112.





## Модификация поверхностей стимулчувствительными полимерами различной архитектуры для создания ферментных биосенсорных систем

Рудаков Н.С.

Студент, 2 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)

Полимеры широко применяют для модификации поверхностей и придания им новых свойств и функциональности. В частности, подобная модификация позволяет обеспечить иммобилизацию биологически активных веществ, например белков/ферментов. Благодаря своей способности адаптироваться к условиям окружающей среды, стимулчувствительные полимеры представляют особый интерес для модификации поверхностей и создания на них (много)функциональных покрытий. Одним из наиболее простых и поэтому часто используемых способов формирования таких полимерных покрытий является адсорбция. В данной работе проведено исследование адсорбции стимулчувствительных полимерных объектов различной архитектуры (линейный и сшитый) на проводящие поверхности (золото и графит) и изучены свойства сформированных покрытий. В качестве линейного полимерного объекта был использован слабый катионный полиэлектролит полидиметиламиноэтилметакрилат, а в качестве сшитого – катионный микрогель, представляющий собой сшитый сополимер *N*-изопропилакриламида и диметиламинопропилметакриламида. Адсорбцию полимерных объектов на проводящие поверхности осуществляли в условиях, когда они полностью незаряжены, то есть при высоких значениях pH. Методами пьезоэлектрического микровзвешивания с мониторингом диссипации и атомно-силовой микроскопии продемонстрировано, что в этих условиях адсорбция линейного полимера приводит к формированию «жестких» наноразмерных покрытий с высокой степенью заполнения поверхности, тогда как адсорбция микрогеля сопровождается образованием вязкоупругих покрытий с существенно более низкой степенью заполнения поверхности. Установлено, что покрытия сохраняют свою стимулчувствительность независимо от архитектуры используемого для их формирования полимерного объекта. При понижении pH окружающей среды покрытия приобретают положительный заряд и способность связывать ферменты с низкими изоэлектрическими точками, что открывает широкие возможности для конструирования различных биосенсорных систем на основе полимер-ферментных покрытий. В частности, обнаружено, что полученные полимерные покрытия при pH 7 эффективно связывают глюкозооксидазу (pI 4,3), выбранную в качестве модельного фермента. Реальные амперометрические биосенсорные системы на основе полимер-ферментных пленок для анализа  $\beta$ -D-глюкозы были сформированы на поверхности планарных графитовых электродов, предварительно модифицированных пероксидчувствительным медиатором (наночастицами диоксида марганца). Полученные биосенсоры демонстрируют хорошие аналитические характеристики (высокую чувствительность, низкий предел обнаружения, широкий линейный диапазон) и операционную стабильность.

Экспериментальные результаты (пьезоэлектрическое микровзвешивание с мониторингом диссипации и атомно-силовая микроскопия) были получены с использованием оборудования, приобретённого по Программе развития МГУ им. М.В. Ломоносова. Работа выполнена в рамках госрегистрационных тем «Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений» (АААА-А21-121011990022-4) и «Молекулярный дизайн, структурно-функциональный анализ и регуляция ферментных систем, клеточных конструкций, бионаноматериалов: фундаментальные основы и приложения в технологии, медицине, охране окружающей среды» (121041500039-8).



## Синтез мембранного материала при разделении углеводородных газов непредельного состава

Сигунова А.А., Мищенко Е.С.

Студент, 1 курс магистратуры

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: [sigunova.a@gubkin.ru](mailto:sigunova.a@gubkin.ru)

В настоящее время разделение олефинов и парафинов осуществляется преимущественно с помощью технологии криогенной фракционной дистилляции, на что приходится 0,3% мирового потребления энергии, что объясняется проведением процесса под высоким давлением и низких температурах. Альтернативной технологией может служить мембранное разделение благодаря таким преимуществам, как непрерывная работа, малая площадь и низкое энергопотребление [1].

Основной проблемой разделения газов предельного и непредельного состава является их высокая схожесть по физико-химическим параметрам, для успешной реализации такой технологии необходима проницаемость по олефинам более  $0,1 \text{ нм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})$  и селективность по олефинам не менее 5. Существенному развитию мембранных технологий способствует получение новых полимерных материалов, изменяя компоненты мембранного материала можно добиться одновременного повышения селективности и проницаемости мембранного модуля.

В настоящей работе синтезирован мембранный материал, отвечающий поставленным характеристикам. 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 путем смешения газов предельного и непредельного состава в генераторе смесей 1. Смесь направлялась на разделение в мембранный блок 2, откуда выходили пермеат и ретенат, 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.

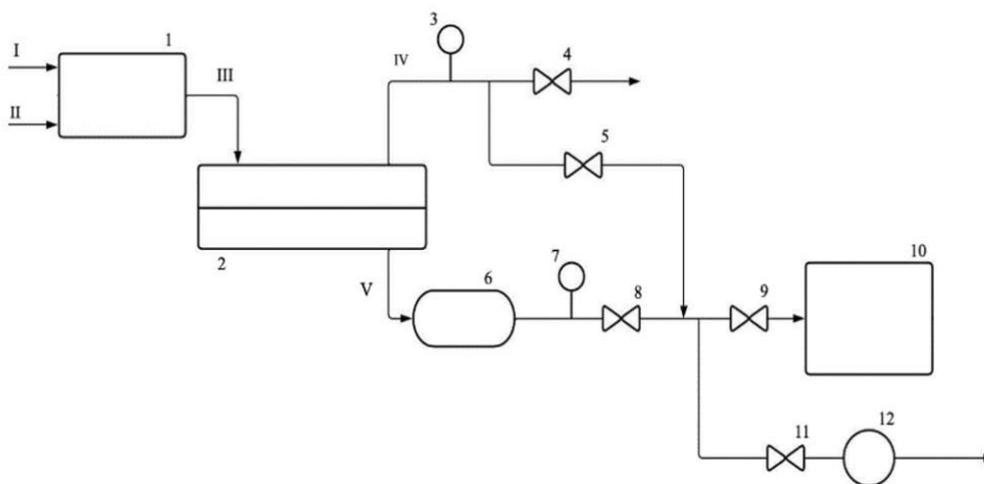


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – генератор смесей; 2 – мембранный блок; 3, 7 – манометр; 4, 5, 8, 9, 11 – клапан; 6 – буферная емкость; 10 – газовый хроматограф; 12 – компрессор. Поток: I – предельный газ; II – непредельный газ; III – модельная смесь; IV – ретенат; V – пермеат

Научный руководитель: д.т.н., заведующий кафедрой Газохимии, Жагфаров Ф. Г.

### Литература

1. Сигунова, А. А., Мищенко Е. С. Мембранные технологии в газопереработке: опыт и приемственность // Деловой журнал Neftegaz.RU. 2023. № 10(142). С. 108-112.

**Бактерицидные альгинатные комплексы****Синельникова Д.Г.<sup>1</sup>, Лойко Н.Г.<sup>2</sup>, Новоскольцева О.А.<sup>1</sup>**

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, РоссияE-mail: [sinelnikova.dasha@mail.ru](mailto:sinelnikova.dasha@mail.ru)

Альгинат представляет собой целое семейство линейных сополимеров, содержащих остатки маннуроновой и гулууроновой кислот. На практике альгинат, являясь одним из наиболее распространенных природных анионных полисахаридов, и обладающий рядом уникальных свойств, а именно нетоксичностью, биodeградируемостью, биосовместимостью, высокой гелеобразующей и загущающей способностью, широко применяется в промышленности, например, в фармакологии и биомедицине.

Наиболее широкое применение альгинат находит в виде ионотропных гелей, поскольку они структурно аналогичны макромолекулярным компонентам в организме и часто могут быть доставлены в организм путем минимально инвазивного введения.

Существуют различные подходы к сшиванию альгинатных цепей для приготовления гелей, среди них сшивка ионами металлов, например, ионами кальция. В качестве сшивающего агента могут выступать межцепные ионные связи, образующиеся при взаимодействии альгината с противоположно заряженными полиэлектролитами.

В данной работе впервые изучено образование интерполиэлектролитных комплексов альгината с линейным поликатионом, поли(N,N'-диаллил-N,N'-диметиламмоний хлоридом) (ПДАДМАХ), обладающим ярко выраженными антимикробными свойствами.

Методами турбидиметрии, динамического светорассеяния и лазерного микроэлектрофореза показано, что в области мольных соотношений четвертичных аминогрупп групп ПДАДМАХ и карбоксильных групп альгината  $[ПДАДМАХ]/[альгинат] \leq 0.3$  происходит образование коллоидно устойчивых водорастворимых отрицательно заряженных комплексных гелей, характеризующихся электрофоретической подвижностью  $-4$  (мкм\*см)/(с\*В) и средним гидродинамическим диаметром 230–250 нм.

Установлено, что отрицательно заряженные комплексы, образованные ПДАДМАХ с избытком альгината, в отличие от отрицательно заряженных комплексов ПДАДМАХ с синтетическими линейными карбоксилсодержащими полианионами, оказывают ярко выраженное бактерицидное действие на грамположительные бактерии *Staphylococcus aureus* и *Micrococcus luteus*, а также на грамотрицательные бактерии *Pseudomonas aeruginosa* и *Escherichia coli*.

Полученные данные указывают на то, что микроорганизмы разрушают альгинатную матрицу и попадают под действие «спрятанного» в ней токсичного поликатиона. Таким образом, исследуемые конструкции оказались одновременно привлекательными для микроорганизмов, и в то же время губительными для них, что может служить основой для создания принципиально новых лекарственных систем.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00124.



**Фоточувствительные жидкокристаллические блок-сополимеры:  
структура и фотомеханические свойства**  
**Совдагарова Е.Р., Бугаков М.А., Бойко Н.И.**

Студент, 6 курс специалитета

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

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

Дизайн функциональных анизотропных полимерных материалов, чувствительных к различным внешним полям, представляет значительный интерес вследствие интенсивного развития таких областей как оптика, фотоника и голография. Роль таких материалов могут выполнять жидкокристаллические (ЖК) азобензолсодержащие термоэластопласты на основе триблок-сополимеров, состоящие из периферийных стеклющихся субблоков и центрального эластичного субблока. Такие сополимеры характеризуются анизотропией физических свойств и способностью образовывать микрофазово-разделенные структуры в сочетании с чувствительностью к свету определенной длины волны, что позволяет локально управлять их физико-механическими и оптическими свойствами.

Объектом исследования представленной работы являются блок-сополимеры АВА типа (рис. 1а), в которых центральный субблок В состоит из звеньев додецилметакрилата, а в состав блоков А входят азобензолные фрагменты, отвечающие за образование ЖК фазы и способные к *транс-цис* фотоизомеризации под действием света. Содержание азобензолных субблоков варировали в интервале 35–40% (масс.).

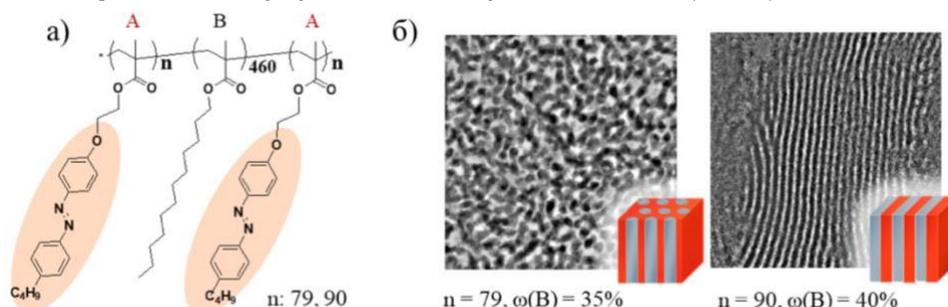


Рис. 5 а) Структурная формула блок-сополимеров б) Микрофотографии блок-сополимеров, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии  
Фазовое поведение блок-сополимеров исследовано методами ДСК и поляризационной оптической микроскопии. Центральный аморфный субблок блок-сополимеров стеклется при  $-51^{\circ}\text{C}$ , а периферийные субблоки - при температуре  $120^{\circ}\text{C}$  и образуют смектическую ЖК фазу с температурой изотропизации  $154^{\circ}\text{C}$ . Поскольку температура стеклования центрального и периферийных субблоков находятся в различных температурных диапазонах, то полимеры обладают свойствами термоэластопластов. По данным просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии, для блок-сополимера с большим содержанием фотохромных групп характерна ламеллярная микрофазово-разделенная структура, для другого – цилиндрическая (рис. 1б).

Получены кривые напряжение-деформация для пленок блок-сополимеров при различных температурах, а также для циклических испытаний на растяжение-сжатие. Кривые напряжение-деформация, полученные при первом растяжении для блок-сополимера с цилиндрической структурой, характеризуются наличием предела вынужденной эластичности, который исчезает при повторном растяжении. В то же время для блок-сополимера с ламеллярной структурой наблюдается только упругая деформация. Показано, что облучение УФ светом ( $372\text{ нм}$ ,  $200\text{ мВт/см}^2$ ) пленок исследуемых триблок-сополимеров приводит к уменьшению прочности и максимальной степени растяжения вследствие накопления *цис*-изомера азобензолных фрагментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-13-00055.

**Фотоактивные нанокпозиционные материалы на основе оксазеновых красителей и мезопористых полимерных матриц****Сорочинская С.А.<sup>1</sup>, Заикин А.С.<sup>1</sup>, Соловей А.Р.<sup>1</sup>, Сажников В.А.<sup>2</sup>, Аржакова О.В.<sup>1</sup>***Студентка, 3 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия**E-mail: [sonyasorochinskaya@ya.ru](mailto:sonyasorochinskaya@ya.ru)*

Разработка способа идентификации полимеров является важным шагом на пути к решению проблемы загрязнения окружающей среды, которая сейчас является актуальной задачей мирового ученого сообщества.

Целью работы является создание фотоактивных нанокпозиционных материалов (ФНМ) на основе мезопористых полимерных матриц (МПМ) 10 различных полимеров, при введении в их объеме фоточувствительной добавки, обладающей сольватохромными свойствами и способной эффективно люминесцировать, а также исследование спектрально-флуоресцентных характеристик полученных материалов с последующей оценкой полярности полимеров для их идентификации. В качестве сенсорной добавки выбран оксазеновый краситель Нильский Красный (НК), обладающий чувствительностью к локальной полярности. Органический краситель НК является многообещающим флуорофором с ценными характеристиками: высокий квантовый выход, фотостабильность и сольватохромизм, нетоксичность, простота в использовании.

Для оценки полярности в качестве мезопористых матриц были выбраны полимеры: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), политетрафторэтилен (ПТФЭ), поливинилхлорид (ПВХ), полиамид-6 (ПА), полилактид (ПЛА), поликапролактон (ПКЛ), полигидроксibuтират (ПГБ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС). Выбор полимеров для создания МПМ обусловлен наибольшей распространенностью и востребованностью на настоящее время в мире.

МПМ на основе ПЭВП, ПТФЭ, ПКЛ, ПГБ, ПП получены по механизму межкристаллического крейзинга в присутствии физически активных жидких сред (ФАЖС), пористость составила 30-50%, размеры лимитирующих пор до 10 нм. На основе ПЭТФ, ПВХ, ПА, ПЛА, ПС получены МПМ по механизму классического крейзинга в присутствии ФАЖС, пористость составила 20-50%, размеры лимитирующих пор до 15 нм. Проведена работа по выбору оптимальных условий введения добавки, подобраны растворители, способные проникать в полимеры. В результате получены ФНМ с прокрашиванием по всей толщине

Исследованы фотоактивные свойства материалов: спектральные отклики НК в полимерах совпадают с откликами растворов соответствующих мономеров, что говорит о чувствительности НК на твердую среду, проанализировано влияние концентрации НК на эффективность идентификации, проведена оценка полярности полимеров по батохромному сдвигу люминесценции НК в материалах и составлена соответствующая шкала полярности. Таким образом, в работе выбраны матрицы, исследовано поведение полимеров, выбраны условия введения сольватохромной добавки, охарактеризованы свойства полученных ФНМ. Показано, что сольватохром НК дает отклик в полимерных матрицах, что позволяет идентифицировать широкий круг полимеров для их правильной утилизации.



**Синтез костного цемента на основе полиметилметакрилата****Сухошкина А.Ю., Липушкина Е.А., Власова А.О., Зайцев С.Д.***Студент, 4 курс специалитета**Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И.Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия**E-mail: [sukoshkinanastya@gmail.com](mailto:sukoshkinanastya@gmail.com)*

Костный цемент (КЦ) – это биомедицинский материал, используемый в хирургии и ортопедии для фиксации искусственных суставов, восстановления костей и укрепления костных фрагментов. Процесс применения КЦ включает в себя смешивание жидкого мономера и полимерного порошка, с последующим нанесением состава на подготовленную поверхность кости или имплантата и ожиданием его затвердевания. Порошок в основном состоит из полиметилметакрилата (ПММА), пероксида бензоила (ПБ), который катализирует полимеризацию, а также неорганического радиопоглощающего агента, обычно сульфата бария ( $\text{BaSO}_4$ ). Жидкая фаза, как правило, состоит из мономера – метилметакрилата (ММА), ускорителя – диметиланилин (ДМА) и ингибитора – гидрохинона (ГХ). В процессе смешивания двух фаз ПБ вступает в реакцию с ДМА, в результате чего образуются свободные радикалы, которые инициируют полимеризацию.

На сегодняшний день в России нет доступных аналогов зарубежного костного цемента, которые обладали бы лучшими свойствами. Поэтому главной целью данной работы являлась разработка рецептуры полимерного костного цемента на основе ПММА.

ПММА получали методом эмульсионной полимеризации. Синтез проводили в течение 3 ч при  $75^\circ\text{C}$  на водяной бане при магнитном перемешивании в инертной атмосфере. Было приготовлено два состава ПММА: (1)  $C_{\text{(метилметакрилат)}} = 0.81$  моль/л,  $C_{\text{(персульфат аммония)}} = 0.0109$  моль/л,  $V_{\text{(вода)}} : V_{\text{(ацетон)}} = 9 : 1$ ; (2)  $C_{\text{(метилметакрилат)}} = 0.81$  моль/л,  $C_{\text{(персульфат аммония)}} = 0.00109$  моль/л,  $V_{\text{(вода)}} : V_{\text{(ацетон)}} = 9 : 1$ . Молекулярно-массовые характеристики полученных образцов ПММА были изучены методом гель-проникающей хроматографии: (1)  $M_n = 84800$ ,  $D = 2.22$ ; (2)  $M_n = 313900$ ,  $D = 2.39$ .

На примере двух идентичных по составу образцов КЦ выявили влияние молекулярной массы (ММ) ПММА на процесс полимеризации. С увеличением ММ время полимеризации заметно уменьшилось, а максимальная температура при этом осталась практически неизменной.

Таблица 1. Состав образцов КЦ

$\omega(\text{ПБ в порошке}), \%$	$n(\text{ПБ}) : n(\text{ДМА})$	$m(\text{порошок}) : m(\text{жидкость})$	$C(\text{ГХ}), \text{ppm}$
2	1 : 1.5	3 : 2	20

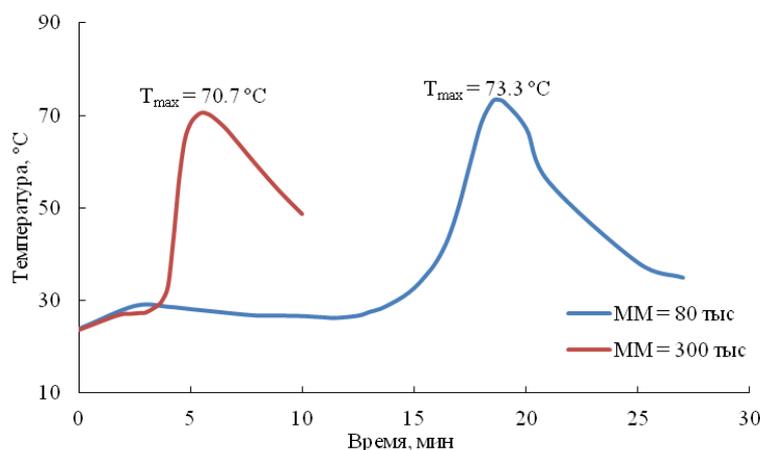


Рис. 1. Температурно-временная характеристика процесса полимеризации образцов КЦ



## Получение и функциональные свойства нанокomпозиционных материалов на основе плёнок поливинилового спирта

Сюе Яньжу

Магистрант 2 года обучения

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

E-mail: [xur990106@163.com](mailto:xur990106@163.com)

Поливиниловый спирт (ПВС) является гидрофильным термопластичным биосовместимым полимером с хорошими адгезионными, эмульгирующими и механическими свойствами, благодаря которым он нашел широкое применение [1]. Таким образом, создание новых нанокomпозиционных материалов на основе ПВС представляет большой интерес. В данной работе для решения этой задачи использована структурно-механическая модификация пленок ПВС по механизму крейзинга [2], что позволило сформировать в полимере мезопористую структуру (рис.1, 2) и ввести в нее функциональную добавку.

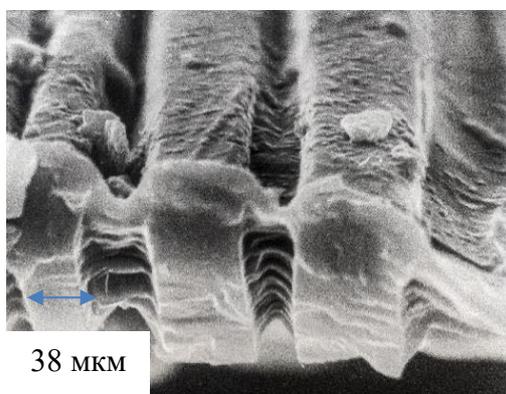


Рис 1. СЭМ скола ПВС, 50%

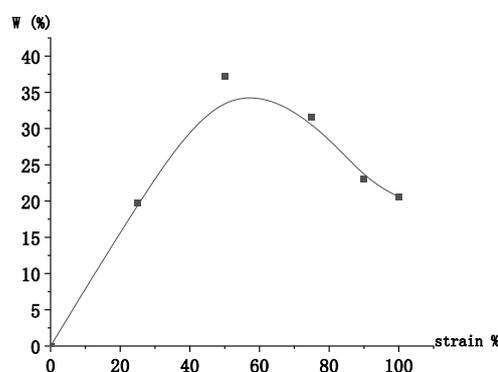


Рис 2. Пористость ПВС в зависимости от степени растяжения в этаноле.

Путем деформации пленок ПВС в растворах (10 мас.%) салициловой кислоты (СК) в этаноле, в лекарственном препарате на масляной основе с витамином Е, в растворе биоразлагаемого поликапролактона (ПКЛ) (2, 5, 10 мас.%) в дихлорметане после удаления летучей жидкой среды были получены нанокomпозиты с содержанием СК до 17%, ПКЛ 33 %, витамина Е в масле 20%.

Установлено, что полученные нанокomпозиты с СК обладают антибактериальными свойствами, введение гидрофобного ПКЛ позволяет регулировать гидрофобно-гидрофильный баланс исходных пленок ПВС с величиной контактного угла от 30 до 68 градусов, и нанокomпозиты ПВС с витамином Е обладают свойством пролонгированного выделения лекарственной добавки.

### Литература

1. C. A. Finch (Editor). Polyvinyl Alcohol--Developments, 2nd Edition ISBN: 978-0-471-99850-1 March 1992, 700 P.
2. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Elsevier, Amsterdam, N-Y, Tokyo, 1995. P. 410.



## Исследование анизотропных свойств магнитных гидрогелей с внедренными цилиндрическими наночастицами

Тимченко И.С., А.Л. Квятковский, О.Е. Филиппова

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

физический факультет, Москва, Россия

E-mail: [ivan.s.timchenko@gmail.com](mailto:ivan.s.timchenko@gmail.com)

Полимерные гели могут быть использованы в качестве «умных» адаптивных материалов, способных быстро реагировать на изменения внешней среды. Такими являются, например, магнитные гели, в полимерную сетку которых внедряются магнитные наночастицы. Их можно использовать для создания, так называемых, «мягких» роботов, представляющих собой полимерную матрицу, которая обратимо и контролируемо деформируется, не нанося повреждения мягким тканям. Такие роботы могут найти применение, например, в неинвазивной хирургии.

Использование анизотропных материалов в таких гелях позволяет придать им уникальные свойства. Известно, что в гелях со сферическими магнитными наночастицами, помещенных в магнитное поле, наблюдается выстраивание частиц вдоль силовых линий. В результате перпендикулярно силовым линиям гель имеет более высокую упругость [1, 2]. Эффект роста упругости может быть значительно увеличен, если в магнитном геле вместо сферических наночастиц использовать цилиндрические. В случае захвата некоторого объекта «мягким» роботом, повышенная жесткость в области захвата позволит улучшить контроль над объектом. Целью данной работы является получение гидрогелей с внедренными магнитными наночастицами цилиндрической формы и исследование их магнитомеханических свойств.

Для получения цилиндрических магнитных частиц в работе использовали частицы наноглины галлуазита, которые модифицировали частицами феррита кобальта. Модификацию проводили методом соосаждения ионов оксидов железа и кобальта на нанотрубки галлуазита в водном растворе солей хлорида железа и сульфата кобальта. Полученный модифицированный галлуазит внедряли в гели из гидроксипропил гуара, сшитого борат-ионами. Магнитомеханические свойства гелей исследовали на магнитной реологической ячейке реометра Anton Paar MCR 301.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-10197).

### Литература

1. Sun, M., Li, X., Zhou, Z., Deng, R., Chen, X., Wang, J., Mao, R. Influence of Magnetic Field and Temperature on Rheological Behavior of Magnetorheological Gel // *Materials* 2022, Vol. 15, P. 8070.
2. Shibaev, A.V., Smirnova, M.E., Kessel, D.E., Bedin, S.A., Razumovskaya, I.V., Philippova, O.E. Remotely Self-Healable, Shapeable and pH-Sensitive Dual Cross-Linked Polysaccharide Hydrogels with Fast Response to Magnetic Field // *Nanomaterials* 2021, Vol. 11, P. 1271.





**Аэро-гидрогели на основе ксантановой камеди и хитозана для пролонгированного высвобождения гуминовых препаратов**

*Титкина К.А., Ильясов Л.О., Панова И.Г., Ярославов А.А.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

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

*E-mail: [palionaya2015@yandex.ru](mailto:palionaya2015@yandex.ru)*

В последнее время природные биоразлагаемые полимеры активно используются в качестве почвенных кондиционеров для противоэрозионной защиты, повышения влагоудерживания, а также оптимизации технологий использования удобрений. Одним из таких полимеров является ксантановая камедь (КсК), разветвленный анионный полисахарид, способный к формированию химически сшитых композиционных гидрогелей.

В работе исследовано взаимодействие ксантановой камеди с катионным биополимером, хитозаном (ХтЗ). Разработан протокол получения водонерастворимых интерполиэлектrolитных аэрогелей, состав твердой фазы которых соответствует составу стехиометрического интерполиэлектrolитного комплекса КсК-ХтЗ. Показано, что при внесении в воду аэрогели набухают, формируя гидрогели; степень набухания достигает 70 %. Поликомплексы характеризуются высокой устойчивостью в водно-солевых растворах, диссоциируя на исходные компоненты только в 1 М растворах NaCl. Показано, что введение аэрогелей в объем мелкозернистого кварцевого песка существенно улучшает его водоудерживающие свойства и увеличивает диапазон доступной для растений влаги с 3 % до 16 % при норме внесения 1 вес. % полимера от веса субстрата.

Оптимизирован состав реакционной смеси для получения смешанных аэрогелей, содержащих наряду с КсК и хитозаном гуматы калия (ГумК) – биостимуляторы и иммуномодуляторы для растений, использующиеся в качестве органических удобрений. Методом УФ-спектроскопии показано, что при выдерживании гелей в дистиллированной воде происходит медленное высвобождение гуматов. В целом кинетика выхода препарата носит линейный характер; в течение трех месяцев высвобождается около 70 % включенных ГумК. Таким образом, полученные аэро-гидрогели перспективны в качестве влагоудерживающих агентов, а также для пролонгированного высвобождения биологически активных соединений.





## Исследование синергетических эффектов антипиренов на основе полифосфата аммония и меламина в трудногорючих эпоксидных смолах

*Тоиров С.Х.<sup>1</sup>, Шевченко Н.Н.<sup>2</sup>*

*Аспирант 1 года обучения*

*<sup>1</sup>Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова,  
Москва, Россия*

*<sup>2</sup>ООО "Ресмет-2" Москва, Россия*

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

Полимеры и композиционные материалы широко применяют в автомобилестроении, прецизионных приборах, электронике, электроприборах, средствах связи, строительстве, авиакосмической отрасли и ряде других отраслей. Основным недостатком полимеров является их воспламеняемость. Антипирены на основе фосфора и азота (Р, N-антипирены), будучи относительно экологически безопасными и в ряде случаев обладающие аддитивными свойствами (синергизмом) при определенном соотношении фосфор- и азотсодержащих компонентов, привлекают внимание исследователей в поиске наиболее эффективных сочетаний Р, N-компонентов.

Для оценки эффективности антипиренов как правило используют метод определения кислородного индекса (КИ), а в качестве полимерного связующего – эпоксидные смолы, полиолефины и другие полимерные связующие конденсационного и аддиционного типов. Однако целенаправленный поиск эффективных Р, N-антипиренов сдерживается малоизученным процессом их термодеструкции и влияния на воспламеняемость полимерной матрицы.

В работе изучены продукты термодеструкции А) акрилового сополимера с введенным антипиреном на основе полифосфата аммония (ПФА), меламина (МЕЛ) и пентаэритрита (ПЭР) в качестве огнезащитного покрытия и Б) композиции эпоксидной смолы (отвердитель ТЭТА) с антипиреном на основе гексаметоксиметилмеламина (ГМ-3) и дигидрофосфата аммония (ДГФА). Продукты термодеструкции получали обработкой исходных образцов в пламени газовой горелки до образования пенококса максимальной толщины. Методами рентгенофотоэлектронной и ИК спектроскопии показано, что на внешней стороне пенококса образца А образуются тонкая прочная керамоподобная пленка на основе (поли)оксонитридов фосфора. Образование такой пленки препятствует доступу кислорода и тепла к поверхности субстрата.

Исходя из полученных данных предполагается, что синергетика Р, N-антипиренов связана прежде всего с физико-механическими свойствами поверхности пенококса и теплофизическими свойствами пенококса в целом. Синергетика Р, N-антипиренов в трудногорючей эпоксидной смоле исследована при различном соотношении ГМ-3 и ДГФА и определено максимальное значение КИ. Методом ТГА установлено, что образование аморфного углерода в пенококсе происходит за счет пиролиза эпоксидной смолы в отличие от образца А, где источником углерода является ПЭР. Это имеет важное значение для получения трудногорючих эпоксидных смол “холодного отверждения”, где ПЭР ингибирует процессы отверждения.

Таким образом, исследование синергизма Р, N-антипиренов позволяет повысить их эффективность и использовать в трудногорючих композициях и огнезащитных покрытиях.





## Новые термочувствительные сополимеры N-изопропилакриламида разветвлённого строения

Ульянов И.В.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: [ulianoviv@icp.ac.ru](mailto:ulianoviv@icp.ac.ru)

Известные своей биосовместимостью и термочувствительностью полимеры N-изопропилакриламида (NIPAAm) зарекомендовали себя в качестве многообещающих материалов для биомедицинских применений [1]. Сополимеризация NIPAAm с дивиниловыми мономерами позволяет изменить архитектуру макромолекул и их амфифильность, осуществить тонкую настройку термочувствительности, а также произвести функционализацию концевых цепей желаемыми группами, что, в совокупности, значительно расширяет возможности их применения.

В ходе данной работы методом радикальной сополимеризации были получены нелинейные сополимеры N-изопропилакриламида с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ), в том числе, в присутствии агентов передачи цепи – 3-меркаптопропионовой кислоты и цистеина. Синтезированные сополимеры были исследованы комплексом физико-химических методов: ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии, ДСК, эксклюзионной хроматографии и динамического рассеяния света (ДРС). Определены их мономерные составы, абсолютные молекулярные массы  $M_w$ , полидисперсность и температуры стеклования. Полученные данные показывают, что с увеличением содержания ДМТЭГ в мономерной смеси закономерно возрастает содержание метакрилатных звеньев в сополимере, а также молекулярная масса  $M_w$  и разветвлённость макромолекул. Из температурных зависимостей интенсивности рассеяния света водными растворами сополимеров были определены значения НКТР и установлена их зависимость от состава, молекулярной массы и концентрации сополимера. Показано, что в водных средах амфифильные сополимеры агрегируют с образованием устойчивых частиц с гидродинамическим радиусом около 50-100 нм; определены критические концентрации агрегатообразования сополимеров в фосфатно-солевом буферном растворе.

Цитотоксичность сополимеров была оценена с помощью МТТ-теста (72 ч) на опухолевых (HeLa) и неопухолевых (Vero) клетках. Полученные результаты свидетельствуют об их низкой цитотоксичности и, как следствие, перспективности в качестве носителей биологически активных соединений.

Была проведена успешная инкапсуляция в полимерные наночастицы (ПНЧ) гидрофобного метилфеофорбида *a* (МФФ), перспективного фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии. Оценена растворимость полученных композиций в водных растворах и стабильность ПНЧ-МФФ в зависимости от состава и молекулярной массы сополимера; определены размеры ПНЧ-МФФ при различных температурах. С помощью ИК-спектроскопии показана возможность локализации молекул МФФ как в гидрофобных, так и в гидрофильных областях макромолекул/ПНЧ, а также его нековалентного связывания с кислородсодержащими группами сополимеров.

Работа выполнена в рамках государственного задания №124013000722-8. Автор выражает свою благодарность научному руководителю, Курмаз Светлане Викторовне, и всему коллективу ОПиКМ ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

### Литература

1. Xu X., Liu Y., Fu W. et al. Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Thermoresponsive Composite Hydrogels for Biomedical Applications // *Polymers*. 2020. Vol. 12(3). 580.



## Исследование структурных изменений в системах на основе щеточных триблок-сополимеров при набухании

Умаров А.З.<sup>1</sup>, Иванов Д.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 3 курс бакалавриата

<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: [umarovakmalum@gmail.com](mailto:umarovakmalum@gmail.com)

Системы на основе щеточных макромолекул проявляют уникальные механические свойства, имитирующие биологические ткани, что позволяет использовать их в медицине в качестве биоимплантов. Использование щеточных блоков в сочетании с линейными позволяет достичь нужного упрочнения при серьезных деформациях, что характерно и для биологических тканей. Механическое поведение этих систем в значительной степени определяется независимыми параметрами структуры, изучение которой является важной задачей современной науки о полимерах.

В линейно-щеточно-линейной архитектуре к щеточному блоку (полидиметилсилоксан/ ПДМС) «пришиваются» линейные блоки другого химического состава (полиметилметакрилат/ ПММА). Это приводит к микрофазовому разделению в системе – линейные блоки собираются в домены, а щеточные блоки ориентируются параллельно друг другу. На кривых малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) наблюдаются характерные пики, соответствующие расстоянию между доменами ПММА  $d_3$ , их радиусу  $d_2$  и расстоянию между соседними щетками  $d_1$  (рис. 1А).

Для исследования процессов набухания щеточных триблок-сополимеров были поставлены динамические эксперименты на источнике синхротронного излучения в Гренобле (ESRF). Образцы выдерживались в селективных растворителях (ацетоне и гексане), после чего при высыхании просвечивались пучком рентгеновских фотонов. Анализ полученных данных позволил подтвердить модель двумерного набухания (рис. 1В), выдвинутую на основании наличия локальной упорядоченности в системе:

$$\left(\frac{d_3^{sw}}{d_3^{dr}}\right)^3 \approx \left(\frac{d_2^{sw}}{d_1^{dr}}\right)^2,$$

где  $\frac{d_3^{sw}}{d_3^{dr}}$  – отношение расстояний  $d_3$  в набухом к сухому, а  $\frac{d_2^{sw}}{d_1^{dr}}$  – отношение расстояний  $d_2$  в набухом к сухому. Также был обнаружен неожиданный необратимый эффект ацетона на данную систему: расстояние между доменами ПММА и их диаметр увеличиваются, что приводит к изменению механических свойств.

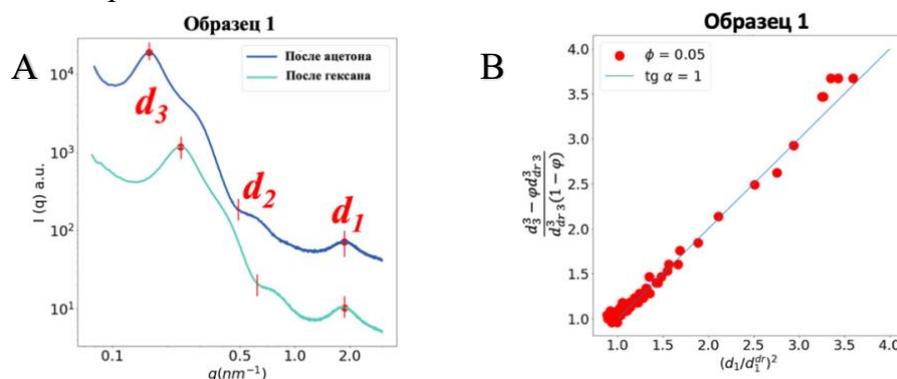


Рис.1 А Влияние гексана и ацетона на кривые МУРР образца с  $n_g = 1$ ;

В Подтверждение модели двумерного набухания

Исследование поддержано грантом Российского научного фонда №23-73-30005

### Литература

1. Sergei S. Sheiko, Andrey V. Dobrynin/ Architectural Code for Rubber Elasticity: From Supersoft to Superfirm Materials // *Macromolecules* 2019, 52, 7531–7546



**Влияние модификаторов и абсорбированной воды на структуру  
монтмориллонового наполнителя и электрореологических жидкостей на его  
основе**

**Фальковский Я.Г.<sup>1</sup>, Столярова Д.Ю.<sup>2</sup>**

Студент 2 курса магистратуры

<sup>1</sup>*Российский технологический университет «МИРЭА», Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

E-mail: [falkovskiy.y.g@edu.mirea.ru](mailto:falkovskiy.y.g@edu.mirea.ru)

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) – суспензии, физические характеристики (вязкость, предел текучести) которых контролируемо изменяются под действием внешнего электрического поля (ВЭП), что позволяет отнести этот класс композитов к «умным» электрочувствительным материалам. ЭРЖ обычно состоят из двух компонентов: твёрдой поляризуемой дисперсной фазы, частицы которой участвуют в диполь-дипольном взаимодействии, и жидкой фазы – диэлектрической дисперсионной среды. Изменение вязкоупругости жидкостей под действием ВЭП происходит благодаря выстраиванию армирующих структур из поляризуемого наполнителя [1]. ЭРЖ представляют собой эффективное рабочее тело для устройств робототехники, демпферов, лабораторной и медицинской микрофлюидики. Понимание влияния структуры наполнителя ЭРЖ на их эффективность способно обеспечить качественный скачок развития в областях использования таких материалов.

В данной работе изучено влияние абсорбированной воды и типа модификации наполнителя ЭРЖ на структуру его порошков и суспензий на его основе в полидиметилсилоксане. В качестве модельного наполнителя был выбран слоистый алюмосиликат – монтмориллонит (ММТ), наночастицы которого обладают изученным механизмом абсорбции воды и значительным зарядом поверхности и, как следствие, способностью к функционализации органическими и кремнийорганическими соединениями. В исследовании рассмотрены модификаторы различной природы: органические, кремнийорганические и неорганические. В качестве кремнийорганических модификаторов применяли бифункциональные четвертичные аммонийные основания с различной длиной силоксанового блока (39, 77, 115). Также изучали промышленные марки ММТ (Cloisite 30B и Nanofil SE3010) модифицированные четвертичными аммониевыми солями с алифатическими углеводородными цепями с наличием и отсутствием гидроксильных групп. И ММТ нативной монозамещенной натриевой формы (Cloisite Na<sup>+</sup>). Дегидратацию порошков наполнителей проводили путем осушения органомодифицированных и моноионных форм глин в вакуумном шкафу при температуре 70 °С. Степень осушения модифицированного наполнителя и концентрацию в суспензиях варьировали от 1 до 8 мас. %. Используя Курчатовский источник синхротронного излучения «Курчатов» (НИЦ «Курчатовский институт», Россия) были получены двумерные картины малоуглового и широкоуглового рентгеновского рассеяния.

По результатам работы были получены широко и малоугловые дифрактограммы порошков и суспензий наполненных различно модифицированными ММТ. Установлена взаимосвязь структуры ЭРЖ и степени осушения наполнителя. Исследованы межплоскостные расстояния модифицированных глин, степень эксфолиации и интеркаляции ММТ в суспензиях.

*Выполнено при финансовой поддержке Госзадания НИЦ «Курчатовский институт».*

#### **Литература**

1. Stolyarova D. Y. et al. Electrorheological behavior of low filled suspensions of highly anisometric montmorillonite particles //Journal of Applied Polymer Science. 2019. Т. 136. №. 25. С. 47678.





**Полимерная мембрана модифицированная  
4'-аминобензо-15-краун-5 эфиром (4AB15C5) для экстракции лития**  
**Филиппова И.С., Дмитриева М.А., Дорошенко И.В., Кривошапкина Е.Ф.**

*Магистрант, 1 год обучения*

*Национальный исследовательский университет ИТМО,  
химико-биологический кластер, институт SCAMT, Санкт-Петербург, Россия*

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

Литий является важным компонентом для электроники, накопителей энергии, и спрос на него постоянно растет. Цена на литий увеличилась на 320% за последние три года, и ожидается, что этот тренд сохранится. Добыча лития становится все более актуальной задачей.

Один из перспективных методов добычи лития – извлечение его из попутных рассолов нефтегазоконденсатных месторождений. Рассолы содержат литий в достаточно высоких концентрациях, и их добыча может быть экономически выгодной.

Одним из методов извлечения лития из таких рассолов является технология DLE (Direct Lithium Extraction), основанная на использовании полимерных мембран.

Полимерные мембраны, используемые в технологии DLE, созданы на основе ацетилцеллюлозы, модифицированной 4'-аминобензо-15-краун-5-эфиром (4AB15C5) для улучшения свойств мембраны. 4AB15C5 обладает уникальной способностью связывать ионы лития, что делает его идеальным кандидатом для создания селективных мембран. Данный краун-эфир имеет два бензольных кольца, которые соединены мостиком из 15 атомов углерода и способны связывать литий с высоким уровнем селективности и эффективности. Кроме того, 4AB15C5 демонстрирует хорошую термическую стабильность и устойчивость к окислителям.

Модификация ацетилцеллюлозы 4AB15C5 происходит в несколько этапов, включая растворение исходного материала в подходящем растворителе и последующую реакцию между молекулами исходного материала и краун-эфира с образованием нового материала.

Мембрана, полученная таким образом, становится избирательной к ионам лития и позволяет им проходить через нее, оставляя другие ионы за мембраной, что приводит к высокой степени очистки лития.

Применение технологии DLE для извлечения лития обеспечивает высокую эффективность и селективность процесса, делая его привлекательным для промышленной добычи лития

*Работа выполнена при поддержке государственного задания № FSER-2022-0002 в рамках национального проекта «наука и университеты».*

### **Литература**

1. Kavanagh L. et al. Global lithium sources-industrial use and future in the electric vehicle industry: A review // Resources. 2018. Vol. 7, № 3.
2. Li, H., Wang, Y., Li, T., Ren, X. K., Wang, J., Wang, Z., & Zhao, S. (2022). Nanofiltration membrane with crown ether as exclusive Li<sup>+</sup> transport channels achieving efficient extraction of lithium from salt lake brine. Chemical Engineering Journal, 438. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135658>
3. Sun Y. et al. A novel approach for the selective extraction of Li<sup>+</sup> from the leaching solution of spent lithium-ion batteries using benzo-15-crown-5 ether as extractant // Sep Purif Technol. 2020. Vol. 237.



## РЕТ-RAFT полимеризация метилметакрилата в присутствии модифицированного полимерной матрицей диоксида титана

Чичаров А.А., Власова А.О., Зайцев С.Д.

Студент, 1 курс магистратуры

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия

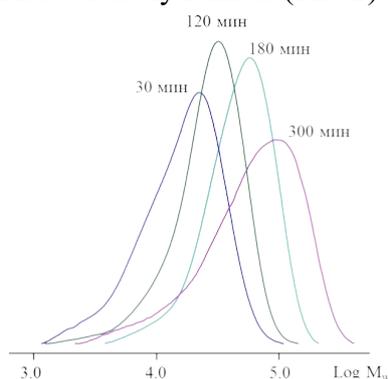
E-mail: [aleksandr.tchicharov@yandex.ru](mailto:aleksandr.tchicharov@yandex.ru)

Полимеризация, инициируемая УФ-видимым излучением получила распространение как метод, работающий на широком спектре мономеров с хорошим контролем. Совмещая полимеризацию с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (RAFT) и метод фотоиндуцированного переноса электрона / энергии можно получать полимеры с заданными свойствами. Тем не менее, выбор катализатора и повышение его эффективности все еще является актуальной задачей в химии макромолекул.

Диоксид титана выступает как дешевый и возобновляемый катализатор, свойства которого зависят от размера частиц, поэтому представляет интерес его внедрение в полимерную матрицу. Нами был выбран сшитый сополимер гидроксиэтилметакрилата и акрилонитрила – атомы азота, предположительно, допируют полимерную матрицу [1]. Мольное соотношение титана к гидроксиэтилметакрилату и акрилонитрилу – 1:5:1. В качестве агента обратимой передачи цепи была выбрана 4-циано-4-(додецилкарбонотиоилтио)-пентановая кислота (ЦДТПА). Она относительно устойчива к воздействию УФ-излучения, что позволяет проводить контроль процесса во времени.

Полимеризация проводилась в кварцевых ампулах в среде аргона. К смеси метилметакрилата и диметилформамида в объемном соотношении 3:1 добавляли ЦДТПА (0.01 М) и катализатор в расчете 1 мг титана/мл. Смесь облучали при перемешивании в течение определенного времени УФ-лампой ( $\lambda > 280$  нм) на расстоянии 30 см. Конверсию определяли гравиметрически. Молекулярно-массовые характеристики определяли методом гель-проникающей хроматографии.

Конверсионная зависимость имеет линейный вид в полулогарифмических координатах, свидетельствуя о контролируемом режиме процесса. На кривых молекулярно-массового распределения заметно снижение полидисперсности до 1.37 к 120 минут (конверсия 15 %), но при дальнейшем облучении наблюдается их уширение. Это объясняется разложением ЦДТПА УФ-излучением (Рис.2):



**Рис.1** Кривые молекулярно-массового распределения полиметилметакрилата, полученного в присутствии ЦДТПА и диоксида титана в полимерной матрице

### Литература

1. Natarajan, T.S.; Mozhiarasi, V.; Tayade, R.J. Nitrogen Doped Titanium Dioxide (N-TiO<sub>2</sub>): Synopsis of Synthesis Methodologies, Doping Mechanisms, Property Evaluation and Visible Light Photocatalytic Applications // Photochem. 2021, Vol. 1. P. 371-410.



## Синтез полимеров на основе трифениламина со фторсодержащими акцепторными группами

Чуйко И.А.<sup>1,2</sup>, Ильичева Е.А.<sup>2</sup>, Саранин Д.С.<sup>2</sup>, Луносов Ю.Н.<sup>1</sup>

Аспирант, 3 год обучения

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва,  
Россия

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

В настоящее время разработан широкий спектр органических дырочно-транспортных материалов на основе производных трифениламина (ТФА), которые являются важными компонентами устройств органической электроники и фотоники. Благодаря наличию таких свойств материала, как высокая термостабильность, хорошая растворимость в органических растворителях, улучшенная адгезия к подложке, особое внимание уделяется полимерам на основе ТФА [1].

Изменяя структуру боковых цепей полимеров путем введения различных  $\pi$ -спейсеров и электроноакцепторных групп, можно эффективно регулировать оптоэлектронные свойства материалов. Посредством донорно-акцепторных взаимодействий, а также за счет увеличения сопряжения в молекуле можно изменять область поглощения света, варьировать энергию уровней ВЗМО и НСМО, уменьшать запрещенную зону дырочно-транспортных материалов [2]. Включение в структуру сопряженных полимеров фторсодержащих акцепторных групп способствует снижению уровня ВЗМО, увеличению подвижности зарядов, увеличению гидрофобности материалов, что в свою очередь может улучшить выходные параметры органических фотоэлектрических устройств [3].

Окислительная полимеризация с  $\text{FeCl}_3$  – наиболее простой метод синтеза полимеров на основе ТФА [4]. Этот метод, в отличие от реакций кросс-сочетания, не требует использования дорогостоящих катализаторов и токсичных элементоорганических соединений. В данной работе представлены полимеры на основе ТФА с фторсодержащими акцепторными группами, полученные методом окислительной полимеризации. Изучены их оптические, электрохимические и термические свойства, а также получены первичные данные при исследовании полученных материалов в устройствах оптоэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00812).

### Литература

1. Wu X., Gao D., Sun X., Zhang S., Wang Q., Li B., Li Z., Qin M., Jiang X., Zhang C., Li Z., Lu X., Li N., Xiao S., Zhong X., Yang S., Li Z., Zhu Z. Backbone Engineering Enables Highly Efficient Polymer Hole-Transporting Materials for Inverted Perovskite Solar Cells // *Adv.Mater.* 2023. Vol. 35. P. 2208431.
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. Kim Y., Jung E. H., Kim G., Kim D., Kim B.J., Seo J. Sequentially Fluorinated PTAA Polymers for Enhancing VOC of High-Performance Perovskite Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2018. Vol. 8. P. 1801668.
4. Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Chuyko I.A., Peregudova S.M., Ponomarenko S.A. Highly electrochemically and thermally stable donor–p–acceptor triphenylamine-based hole-transporting homopolymers via oxidative polymerization // *New J. Chem.* 2022. Vol. 46. P. 12311.





**Супрамолекулярный комплекс высокометоксилированного пектина с липосомами фосфатидилхолина как система доставки комбинации биологически активных веществ: структура и стабильность**

**Юн И.Р.<sup>1</sup>, Миронов И.К.<sup>1,2</sup>, Зеликина Д.В.<sup>2</sup>, Мартиросова Е.И.<sup>2</sup>**

*Студент, 3 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*

*E-mail: irina.yun2003@yandex.ru*

В настоящее время общепризнано, что дефицит ряда биологически активных веществ, так называемых нутрицевтиков, в организме человека может приводить к развитию различных хронических неинфекционных заболеваний [1]. Обогащение пищевых продуктов низкомолекулярными нутрицевтиками в адекватном количестве от их рекомендуемой суточной нормы потребления является эффективной стратегией в противодействии дефициту питательных веществ. К нутрицевтикам, в частности, относятся: антиоксиданты (эфирные масла,  $\beta$ -каротин); фосфолипиды, незаменимые полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК) - омега-3 и омега-6. Использование фосфатидилхолина (ФХ) сои позволяет создавать липосомальные формы, подходящие для инкапсулирования ряда гидрофобных нутрицевтиков. Дополнительно покрытые липосомальных форм нутрицевтиков такими полисахаридами, как хитозан, пектин, обладающих мукоадгезивной активностью, способно обеспечить им максимальную стабильность и повысить биодоступность, а также биоусвоение в желудочно-кишечном тракте человека [2].

Целью данной работы была оценка возможности использования пектина со степенью метоксилирования 75 % в качестве основы для создания системы доставки липосом ФХ, нагруженных длинноцепочечными омега-3 ПНЖК из рыбьего жира,  $\beta$ -каротином и эфирным маслом гвоздики (рН 7.0, ионная сила 0.001 М).

Было показано, что в основе природы формирования полученного супрамолекулярного комплекса лежат как электростатические, так и гидрофобные взаимодействия. Об этом свидетельствует практически двукратное уменьшение дзета потенциала макромолекул пектина (-45.6 мВ) в комплексе с липосомами цвиттер-иона ФХ (-21.1 мВ), а также значительное повышение вязкости в глубине их бислоя, зафиксированное методом ЭПР, и обусловленное встраиванием в него метильных групп пектина. С использованием метода лазерного светорассеяния были определены структурные и термодинамические параметры супрамолекулярного комплекса пектин-липосомы. Было также установлено, что благодаря покрытию липосом пектином, супрамолекулярный комплекс проявлял лучшую защиту ПНЖК от окисления по сравнению с одним из наиболее эффективных растительных антиоксидантов таким, как эфирное масло гвоздики. Это отражалось практически в двукратном уменьшении количества вторичного продукта окисления липидов, малонового диальдегида, по сравнению с найденным в присутствии эфирного масла гвоздики.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-16-00085.*

### **Литература**

1. Ahmmed M.K., Ahmmed F., Tian H., Carne A., Bekhit A.E.D. Marine omega-3 (n-3) phospholipids: A comprehensive review of their properties, sources, bioavailability, and relation to brain health // CRFSFS. 2020. Vol. 19. P. 64–123.
2. Klemetsrud T., Jonassen H., Hiorth M., Kjoniksen A.-L., Smistad G. Studies on pectin-coated liposomes and their interaction with mucin // Colloids Surf. B. 2013. Vol. 103. P. 158-165.



**Исследование гелей на основе альгината натрия и поливинилпирролидона****Яковский Д.С.<sup>1</sup>, Проскурин В.А.,<sup>2,3</sup> Давыдова Г.А.<sup>3</sup>***Студент, 4 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*ФБГОУ ВО «Тульский государственный университет», Тула, Россия*<sup>2</sup>*Пуцинский филиал ФБГОУ ВО «Российский биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ)», Пуцино, Россия*<sup>3</sup>*ФГБУН Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Московская обл., Пуцино, Россия**E-mail: [yackowsckay@mail.ru](mailto:yackowsckay@mail.ru)*

Создание композитных материалов на основе супрамолекулярных комплексов природных полимеров, обеспечивающих восстановление структуры тканей за счет стимуляции пролиферативной, биосинтетической и миграционной активности клеток, является одним из главных направлений в области регенеративной медицины [1]. Возможно расширить спектр биологической активности полимерных гидрогелей за счет использования альгината натрия вместе с другими полимерами. Однако взаимодействие полисахаридов друг с другом и с ионами двухвалентных металлов в рамках одного композита изучено слабо. Поэтому исследования межмолекулярных взаимодействий биологических макромолекул и формирования на их основе функциональных супрамолекулярных комплексов является важной частью исследований в современной биологии. Таким образом целью нашего исследования стало изучение свойств пленок на основе композиции полимерных материалов.

Нами был исследован трёхкомпонентный гель, содержащий альгинат натрия, поливинилпирролидон и желатин. Было обнаружено, что в геле содержатся наночастиц с размерами  $12 \pm 8$  нм (27,9 %) и  $190 \pm 80$  нм (18,3 %). Наличие частиц с размерами в диапазоне 10-300 нм может оказать положительное влияние на регенеративную способность тканей живого организма [3].

Далее были изучены гравиметрические характеристики биоматериала, а также влияние времени сшивания многокомпонентных пленок на жизнеспособность клеток. Необходимое для производства плёнок, более устойчивых к внешнему воздействию, внутреннее сшивание геля осуществлялось добавлением различных объемов раствора  $\text{CaCl}_2$  к гелю. В результате плёнки с добавлением 20 мл 0,1 % объемов раствора  $\text{CaCl}_2$  к 75 мл геля оказалось оптимальным. При увеличении концентрации сшивающего агента гель начинал расслаиваться жидкую и сгусткообразную фазы. Далее пленки высушивали при комнатной температуре (25 °С) и исследовали степень набухаемости образцов данных плёнок, предварительно взвешивая и потом дополнительно сшивая в 10 мл 1 % раствора  $\text{CaCl}_2$  в течение 0, 10, 30, 60, 120, 180, 240 и 300 секунд, после чего образцы промывали дистиллированной водой и заливали 10 мл дистиллированной воды. Через 1, 3, 6 и 9 часов образцы извлекали из воды, отряхивали от водных капель и снова взвешивали. Исследование проводили в трех повторах. Степень набухания пленок за 9 часов составляла от 20 % (10 с) до 5 % (1-3 мин).

Исследование биосовместимости многокомпонентных пленок, сшитых  $\text{CaCl}_2$ , проводили на клетках NCTC clone L929 с помощью МТТ-теста. Пленки не оказывали угнетающего действия на клетки.

**Литература**

1. Фрэнсис Л., Греко К.В., Боккаччини А.Р., Розер Дж.Дж., Инглиш Н.Р., Хуанг Х., Плоэг Р., Ансари Т. Разработка нового гибридного биоактивного гидрогеля для будущих клинических применений. Журнал применения биоматериалов, 2018, 33(3), 447-465.
2. Анализатор размеров частиц Photocor Mini. URL: <https://www.photocor.ru/products/photocor-mini> (дата обращения: 25.01.2024)
3. Jabbari E., Leijten J., Xu Q., Khademhosseini A. Перегрузка матрицы: эволюция регенеративных гидрогелей. Mater Today, 2016, 19, 190-6.





## 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.*

Задимова 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.*



**Исследование формирования и разрушения червеобразных мицелл близнецового поверхностно-активного вещества C18-4-C18 в водных растворах****Авдеев М.М.<sup>1,2</sup>, Чесноков Ю.М.<sup>3</sup>, Козлов С.В.<sup>1,4</sup>,  
Шибаетов А.В.<sup>1</sup>, Исламов А.Х.<sup>2</sup>, Филиппова О.Е.<sup>1</sup>***Аспирант, 2 год обучения*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Физический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Объединённый Институт Ядерных Исследований, Дубна, Россия*<sup>3</sup>*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*<sup>4</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва,  
Россия**E-mail: [avdeev@polly.phys.msu.ru](mailto:avdeev@polly.phys.msu.ru)*

Известно, что при определённых условиях поверхностно-активные вещества (ПАВ) склонны к самоорганизации в различные по форме и структуре агрегаты, называемые мицеллами, среди которых особый интерес в настоящее время представляет класс червеобразных мицелл. Достигая в длину нескольких микрон, червеобразные мицеллы способны образовывать сетку зацеплений, обладающую вязкоупругими свойствами. Неотъемлемым преимуществом сетки червеобразных мицелл ПАВ является возможность контроля её вязкоупругих свойств в пределах нескольких порядков посредством внешнего воздействия (температура, рН, добавки и др.). Подобное свойство широко применяется как в коммерческих продуктах (краски, моющие средства), так и в индустриальной сфере, например, в методах струйной печати и в нефтедобыче. Так, в нефтедобывающей сфере мицеллы являются ключевым компонентом жидкости для гидроразрыва пласта, поскольку вязкоупругая сетка зацеплений превращается в раствор микроэмульсий с низкой вязкостью при контакте с углеводородами.

Для приготовления червеобразных мицелл обычно используются однохвостые (мономерные) ионогенные ПАВ, способные образовывать длинные цилиндрические агрегаты при добавлении соли/соПАВ, экранирующих электростатическое взаимодействие между заряженными группами. Однако, формирование мицеллярных сеток возможно и без добавок в случае димерных (гемини) ПАВ. Подобные вещества обладают очень низкой концентрацией мицеллообразования и крайне высокой поверхностной активностью. Из-за вышеперечисленных свойств гемини являются перспективными кандидатами для практического использования, но их фазовое поведение, форма получаемых агрегатов и процессы самоорганизации требуют тщательного исследования.

В данной работе проведено изучение и сравнение свойств растворов мономерного (C18) и димерного (C18-C4-C18) ПАВ с длинными ненасыщенными хвостами. Проанализированы характеристики получаемых агрегатов. Исследовано влияние добавления соли и углеводородного агента (*n*-декана) на вязкоупругие свойства мицеллярных сеток. Методом флуоресцентной спектроскопии с помощью пиренового зонда была получена ККМ мономерного и димерного ПАВ. Методом ротационной реометрии получены частотные зависимости модулей накопления и потерь, зависимости вязкости от скорости сдвига, из которых определены модуль упругости, вязкость нулевого сдвига и другие характеристики для растворов с различными концентрациями гемини ПАВ и соли. Методом крио-ПЭМ получены изображения червеобразных мицелл ПАВ, в результате анализа которых получены оценки контурной длины и персистентной длины мицелл. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) получены кривые рассеяния, позволившие оценить структурные характеристики мицелл. Также методами реометрии, крио-ПЭМ и МУРР подтверждено преобразование мицеллярной сетки в микроэмульсии при добавлении *n*-декана.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-30013).*





## Влияние плазмо-химического травления на адгезионные и электроповерхностные свойства диэлектрика

*Аверина А.И.*

*Аспирант 1 года обучения*

*Марийский государственный университет, физико-математический факультет,*

*Йошкар-Ола, Россия*

*E-mail: Irene75@inbox.ru*

В современных технологиях особую важность занимает подготовка поверхности, в процессе которой, она приобретает технологические, механические, физико-химические и эксплуатационные свойства. Например, в технологии изготовления печатных плат (ПП) используют различные виды подготовки, среди которых механическая, химическая, плазмо-химическая и др. Основной целью обработки поверхности является формирование развитой морфологии и обеспечение достаточной адгезии поверхности к последующим наносимым слоям в виде сухого пленочного фоторезиста и защитной паяльной маски. Для активации поверхности ПП перед нанесением паяльной маски на предприятии ООО «ТЕХНОТЕХ» (г. Йошкар-Ола) используется метод плазмо-химического травления (ПХТ) [1].

Целью наших исследований было получение данных об изменении с течением времени адгезионных и электроповерхностных свойств диэлектрического основания ПП после ПХТ.

Объектом исследования выступал нефольгированный стеклотекстолит марки ML FR-4. Измерения показателя адгезии осуществлялось с использованием адгезиметра собственной конструкции, который обеспечивал, отрыв ленты от поверхности под углом  $90^\circ$  с постоянной скоростью в соответствии с ГОСТ 32299-2013 [2]. В качестве показателя адгезии нами принималось усилие отрыва  $F_a$ . Измерения потенциала поверхности  $\varphi$  производились с помощью измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1 [3]. За результат принимались средние значения измеряемого параметра. Исходя из полученных нами зависимостей  $F_a=f(t)$  и  $\varphi=f(t)$  следует, что с течением времени адгезионные и электроповерхностные свойства диэлектрика ухудшаются. После ПХТ наблюдается быстрое изменение как показателя адгезии  $F_a$  так и потенциала поверхности  $\varphi$ . В частности, факт ухудшения адгезионных свойств поверхности ПП за достаточно короткое время под влиянием фактора хранения после ПХТ её поверхности отмечают производители ПП.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что приобретенные в процессе ПХТ свойства поверхности изменяются с течением времени. Эти изменения, по нашему мнению, обусловлены как приобретением поверхностью электрического заряда, так и адсорбцией вещества из окружающей среды.

*Выражаю благодарность научному руководителю Каширину Н.В. и научному консультанту Сидорову Р.В.*

*Работа выполнена в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) № 075-03-2023-068/4 от 04.10.2023 и финансовой поддержке гранта № 17268ГУ/2022 Фонда содействия инновациям по программе «УМНИК».*

### Литература

1. Плазменно-химическое микротравление. [Электронный ресурс]: Режим доступа: URL: <https://tehnoteh.ru/plazmenno-himicheskoe-mikrotravlenie-alternativa-permanganatke-ili-spasenie-dlya-ftoroplastov/>.
2. ГОСТ 32299-2013. Материалы лакокрасочные Определение адгезии методом отрыва. Введ. 01.08.2014. М.: Стандартинформ.
3. Описание типа средства измерений для государственного реестра средств измерений. [Электронный ресурс]: – Режим доступа: URL: <http://media.belgim.by/grsi/12999.pdf>.



**Флокуляция суспензии бентонитовой глины магнитными нанокompозитами****Алексеева А.А., Проскурина В.Е.***Студент, 1 курс магистратуры**Казанский национальный исследовательский технологический университет,**Казань, Россия**E-mail: [gavrilovaanastasia09@yandex.ru](mailto:gavrilovaanastasia09@yandex.ru)*

Актуальным направлением современной биомедицины является адресная доставка лекарств и магнитно-опосредованное разделение биомолекул. Значительное внимание уделяется магнитным флокулянтам на основе магнитных наночастиц ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и хитозана в связи с высоким значением магнитного момента, биосовместимостью, химической стабильностью, нетоксичностью и простотой изготовления. В связи с этим цель исследования – разработка и анализ свойств магнитных флокулянтов, обеспечивающих разделение в многокомпонентных дисперсных системах.

В работе были синтезированы магнитные флокулянты (МФ) на основе наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и природных полисахаридов: цитрусовый пектин ( $\beta = 10$  мол. %,  $M = 0.023 \cdot 10^6$ ) и хитозан ( $\beta = 51.2$  мол. %,  $M = 0.083 \cdot 10^6$ ). Методом соосаждения солей  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  в присутствии  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при мольном соотношении  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2:1$  при  $80^\circ\text{C}$  при постоянном перемешивании в атмосфере  $\text{N}_2$  в течение 30 мин были получены образцы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  по методике [1]. Затем в водный раствор полисахарида добавляли заданную массу наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и перемешивали в течение 6 ч. После образцы МФ отделяли с помощью постоянного магнита и промывали деионизированной водой. Синтезированный МФ сушили в вакуумной печи при  $105^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Методом динамического светорассеяния измерены размеры и дзета-потенциал синтезированных частиц магнетита и магнитных флокулянтов. ИК спектры магнитных флокулянтов указывали на изменение поверхностных свойств частиц магнетита с покрытием, что позволило предположить об успешном проведении синтеза. Для изучения флокулирующей способности МФ использовали реальную дисперсную систему – суспензию бентонитовой глины, которая была охарактеризована по размерам частиц (средний размер частиц  $R_{\text{cp}} = 0.76 \cdot 10^{-6}$  м) и  $\zeta$ -потенциалу ( $\xi = -42.1$  мВ).

Для создания магнитного поля использовали неодимовые магниты. Воздействие магнитного поля на процесс флокуляции оценивали при изменении положения магнитов в горизонтальной плоскости от измерительного цилиндра на фиксированное расстояние. С помощью датчика Холла измерены величины магнитного поля при изменении расстояния между магнитами. По мере увеличения концентрации магнитных флокулянтов до  $C = 60 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>3</sup> происходит снижение флокулирующей активности, объясняющееся уменьшением участия частиц магнитного флокулянта в актах флокулообразования. Дополнительным подтверждением различий в структуре и форме агрегатов-флокул являются данные дисперсионного анализа методом оптической микроскопии. Наибольший размер флокул и степень агрегации установлены для системы бентонитовой глины, содержащей магнитный флокулянт, имеющий в своем составе образец магнетита со средним размером частиц 70 нм и хитозан. Более высокая степень агрегации свидетельствует о существенном вкладе электростатических взаимодействий при флокуляции. В заключение отметим, что магнитные флокулянты нейтральны по природе, не токсичны, биосовместимы, технологически обеспечивают быстрое и легкое удаление функционализированных магнитных частиц и связанных с ними соединений в многокомпонентных дисперсных системах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (проект № 075-01508-23-00).*

**Литература**

1. Проскурина В.Е., Кашина Е.С., Рахматуллина А.П. Седиментация суспензии диоксида титана магнитными флокулянтами // Коллоидн. ж. 2023. Т. 84 (1). С. 1–8.





## Изучение влияния физико-химических свойств электролитов на эффективность седиментационного извлечения ионов тяжелых металлов

в составе многокомпонентной системы  
**Беляев А.А., Плиско Д.И., Максимов И.С.**

Студент, 3 курс бакалавриата

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

факультет ТНВиВМ, Москва, Россия

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

Изучено влияние физико-химических свойств растворов электролитов на эффективность извлечения ионов тяжелых металлов в составе многокомпонентной системы из растворов электролитов методами седиментации в присутствии электролитов различной природы и концентрации. Исследования проводились в растворах, содержащих ионы Fe(III), Ni(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) с добавками электролитов NaCl, NaNO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $C_{\Sigma \text{эл}} = 10 \text{ г/л}, 100 \text{ г/л}$  и  $200 \text{ г/л}$ ) при pH 9.8–10.1 [1].

Для условий ламинарного движения скорость свободного падения  $V_0$ , м/с, рассчитывалась по формуле Стокса:

$$V_0 = \frac{g(\delta - \Delta)d^2}{18\mu},$$

где  $\delta$  – плотность твердой фазы, кг/м<sup>3</sup>;  $\Delta$  – плотность среды, кг/м<sup>3</sup>;  $d$  – гидродинамический диаметр частицы, м;  $\mu$  – вязкость среды, Па·с;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>.

Электролит	$C_{\text{эл}}$ , г/л	$d_{\text{ав}}$ , мкм	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\eta$ , мПа·с·г/см <sup>3</sup>	$\kappa$ , мСм/см	$V_0$ , мкм/с	$V_{\text{ст}}$ , мкм/с
NaCl	10	38	1.009	0.84	18.32	1	0.7722
	100		1.035	0.99	123.2	0.84	0.65
	200		1.088	1.35	168.6	0.61	0.469
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	30	1.013	1.03	14.15	0.51	0.392
	100		1.076	1.5	81.2	0.34	0.264
	200		1.236	3.24	110.5	0.15	0.1162
NaNO <sub>3</sub>	10	42	1.008	0.84	18.26	1.23	0.9436
	100		1.041	0.9	94.8	1.13	0.8719
	200		1.089	1	122.8	1	0.7732
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +NaCl	10	33	1.011	0.93	13.5	6.83	5.2566
	100		1.0555	1.22	137.1	5.13	3.9531
	200		1.162	2.09	148.1	2.9	2.2322

Установлено, что с увеличением вязкости и плотности среды скорость осаждения и эффективность седиментационного извлечения ионов тяжелых металлов из растворов уменьшается. В системе с добавлением смеси электролитов NaCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) наблюдаются самые высокие скорости свободного падения и скорости сгущения ( $V_0 = 0.1168$ ).

### Литература

1. Brodskiy V., Kolesnikov V., Malkova Yu., Gaydukova A. The effect of high-molecular compounds nature on the electroflotation removal of the metal compounds from electrolyte solutions // Sep. Purif. Technol. 2021. Vol. 279. P. 119689.



**Формирование наноассоциатов кластерных соединений бора со скваленом и их стабилизация в водном растворе****Борискина М.В., Томилина А., Калистратова А.В.***Студент, 2 курс магистратуры**Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева**Факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,  
Москва, Россия**E-mail: [rjyatnrf\\_8@mail.ru](mailto:rjyatnrf_8@mail.ru)*

Анионные кластерные соединения бора общей формулы  $B_nH_n^{2-}$  – неорганические многогранные структуры, которые обладают уникальным хаотропным эффектом: за счёт большого размера и делокализованного отрицательного заряда они отличаются высоким сродством к гидрофобным веществам, в водном растворе ведут себя подобно классическим ПАВ [1]. Некоторые представители клозо-боратных кластеров способны проникать через биологические мембраны, не нарушая их целостность, и переносить различные гидрофильные лекарственные средства (ЛС) [2].

Сквален – полинепредельное соединение, основной предшественник в биосинтезе стероидов в живых организмах. Скваленирование – направление по получению конъюгатов ЛС со скваленом, способных к самоорганизации в водных средах в наночастицы, обладающие улучшенными фармакологическими свойствами и терапевтической активностью [3].

В нашей работе мы проверили возможность формирования наноассоциатов сквалена с клозо-боратными кластерами в водной среде аналогично скваленированию, но без ковалентных модификаций. Синтезированные кластеры сохранили свои характеристики и через полгода после получения.

Таблица 1. Характеристика наноассоциатов клозо-боратных кластеров со скваленом и скваленом в воде при концентрации декабората 100 мкг/мл

Борный кластер	$K_2B_{10}H_{10}$		$K_2B_{12}H_{12}$		$NaB_{10}H_9S(Bu)_2$	
	5%	10%	5%	10%	5%	10%
Мас. доля сквалена	5%	10%	5%	10%	5%	10%
$Z_{av}$ (нм)	130.2±1.0	161.4±1.2	136.2±0.4	189.1±3.6	200.9±3.1	188.6±5.2
PDI	0.128±0.0	0.135±0.00	0.135±0.01	0.088±0.0	0.136±0.01	0.232±0.02
	17	8	5	27	2	4
$\zeta$ - потенциал (мВ)	-33.8±3.0	-49.6±2.8	-45.9±0.9	-54.5±3.4	-49.0±0.8	-55.3±0.6
ККМ в воде (мг/мл)	0.047	0.008	0.038	0.0051	0.0019	0.01

Формирование наноассоциатов при замене сквалена на его предельный аналог, – сквалан, обнаружено не было. Наилучшую стабильность проявили наноассоциаты с наиболее амфифильным борным кластером в составе  $NaB_{10}H_9S(Bu)_2$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-73-00082*

**Литература**

1. Assaf K.I., Nau W.M. The Chaotropic Effect as an Assembly Motif in Chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 57 (43). P. 13968–13981.
2. Barba-Bon A. et al. Boron clusters as broadband membrane carriers // *Nature. Nature Res.* 2022. Vol. 603 (7902). P. 637–642.
3. Desmaële D., Gref R., Couvreur P. Squalenoylation: A generic platform for nanoparticulate drug delivery // *J. Control. Release.* 2012. Vol. 161 (2). P. 609–618.



**Влияние восстановителя на синтез наночастиц серебра в липосомах****Верина Д.С., Заборова О.В.***Студент, 1 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [pilgrim8954@gmail.com](mailto:pilgrim8954@gmail.com)*

Металлические наночастицы широко применяются в различных отраслях. Так, серебряные наночастицы используются в качестве катализаторов, на их основе получают токопроводящие чернила. Наночастицы серебра и меди обладают бактерицидным действием, а, благодаря своим оптическим свойствам, наночастицы металлов также используются в биомедицине в качестве агентов для диагностических целей. Важной задачей является стабилизация наночастиц металлов для предотвращения их агрегации. Одним из способов получения стабилизированных металлических наночастиц является их синтез внутри липосомы.

Данная работа посвящена изучению формирования наночастиц серебра в липосомах, в присутствии различных восстановителей (гидразина, цитрата натрия, боргидрида натрия, формальдегида). В предложенном методе липосома выступает одновременно нанореактором и стабилизирующим наночастицы серебра агентом. За образованием серебряных наночастиц следили спектрофотометрически.

*Работа выполнена при поддержке гранта 21-73-20144.*





## Влияние УФ и термической обработок порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с оксидами Yb, Sm, Sr на сорбцию анионного красителя

Волков С., Вахрушев Н.Е.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы,  
Факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: [1032205274@rudn.ru](mailto:1032205274@rudn.ru)

Порошки-прекурсоры алюмо-циркониевой (AZ) керамики, получаемые золь-гель методом, могут быть использованы в качестве сорбентов. В составе AZ керамик медицинского и технического назначения присутствуют добавки оксидов РЗМ и ЩЗМ для стабилизации фазы  $t\text{-ZrO}_2$  (Y, Yb, Sm) и трещиностойкости (Ca, Sr).

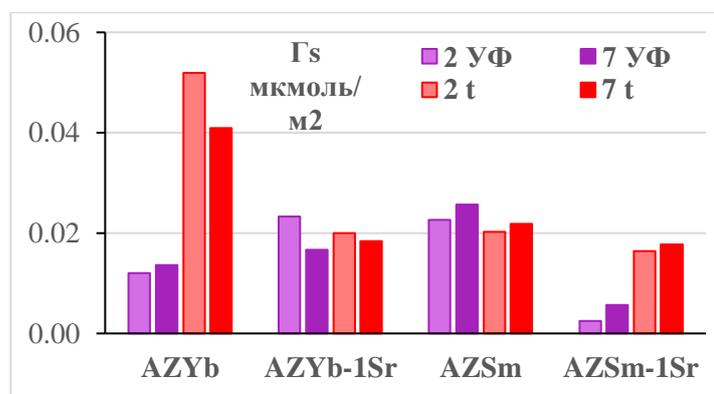
Адсорбенты – полученные в ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова прокаленные при  $950^\circ\text{C}$  сложнооксидные порошки состава  $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}47\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Yb}_2\text{O}_3$  или  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (мольн. %), не содержащие и содержащие 1 % SrO, были аттестованы методами РФА, БЭТ/БДХ и СЭМ.

Удельные поверхности составляли 52, 35, 49,  $43\text{ м}^2/\text{г}$  для AZYb, AZSm, AZYbSr, AZSmSr.

В присутствии стронция резко снижается степень извлечения тест-красителя метиленового оранжевого порошками AZYb и AZSm без предварительной обработки.

Цель данной работы – определить влияние двух способов предварительной обработки порошков на адсорбцию метилоранжа при  $25^\circ\text{C}$  с длительностью 2 и 7 дней.

Адсорбцию определяли методом спектрофотометрии, сравнивая величины  $\Gamma_s$  после облучения порошков УФ светом широкополосной ртутной лампой с экспозицией 10 минут и после термообработки 10 минут при  $65^\circ\text{C}$  (та же температура, что и при УФ облучении). В наших условия (навеска 10 мг, объем раствора 5 мл, концентрация 25 мкМ) степень извлечения не превышала 20 % с максимумом у AZYb с термообработкой.



В случае образцов без стронция удельная адсорбция  $\Gamma_s$  облученного образца AZSm в 2 раза больше по сравнению с облученным AZYb, однако, термическая обработка AZSm дает тот же результат. Только для порошка AZYb с термообработкой были получены наибольшие значения  $\Gamma_s$ , которые существенно выше, чем у остальных образцов.

Для порошков со стронцием мы видим разные эффекты облучения у AZYb-Sr и AZSm-Sr адсорбентов. Более эффективно УФ облучение в случае AZYb-Sr: рост адсорбции в 2 раза (2 дня) и 1.5 раза (7 дней контакта) по сравнению с AZYb. Увеличение длительности выдерживания адсорбционных систем не приводит к значимому повышению сорбции у всех образцов, это говорит о стабильности структуры AZ композитов. Отметим, что у ксерогелей и прокаленных при низкой температуре AZ композитов возможно «набухание» в водных растворах анионов разной природы вследствие адсорбционной деформации сорбента.

Таким образом, для повышения адсорбционной способности модифицированных AZ материалов можно рекомендовать предварительное УФ облучение порошков AZSm и AZYb-1Sr, а для AZYb более эффективную термообработку при  $65^\circ\text{C}$ .



**Влияние галогеновых заместителей на фотохромные свойства  
дифильных спироиндолинобензопиранов****Гарин С.П.<sup>1</sup>, Спицын Н.Ю.<sup>1</sup>, Кутасевич А.В.<sup>1</sup>, Митянов В.С.<sup>1</sup>, Райтман О.А.<sup>1,2</sup>***Студент, 4 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*<sup>2</sup>*ИФХЭ РАН, Москва, Россия**E-mail: garin.s.p@muctr.ru*

Спиропираны – перспективный класс органических фотохромных соединений, которые могут обратимо менять цвет, химические и фотоэлектрические свойства при воздействии электромагнитного излучения. Этот класс соединений применяется в супрамолекулярной химии для создания наноразмерных систем. Спиропираны и их замещённые соединения активно изучают, так как фотохромные материалы на их основе применяют в различных областях, например, сенсорике, фотовольтаике и молекулярной электронике [1, 2].

В данной работе представлены результаты исследования фотохромных и кинетических свойств производных 1'-гексадецил-3',3'-диметил-1',3'-дигидроспиро[хромен-2,2'-индола] в различных растворителях. Для изучения фотохромных свойств длинноцепочечного спиропирана и его производных, содержащих галогеновые группы в хроменовой части, были получены спектры поглощения их спиро и мероцианиновых форм в различных растворителях. При облучении исходного спиропирана в ацетонитриле УФ-светом в спектре поглощения появляется новая полоса в области 592 нм, характерная для мероцианиновой формы данного соединения. Модификация исходной молекулы заместителями (бромом или йодом) по 6 и 8 положению в хроменовой части смещает полосу в 602 и 605 нм, соответственно. Для ацетона и хлороформа данная закономерность сохраняется.

Для всех представленных спиропиранов в данной работе при увеличении полярности среды наблюдается смещение максимума поглощения в коротковолновую область, что свидетельствует об отрицательном сольватохромизме. При исследовании кинетических характеристик фотохимических процессов темновой релаксации, протекающих при облучении раствора УФ-светом, проведен анализ временных зависимостей интенсивности поглощения мероцианиновых форм соединений после прекращения облучения и получены константы скорости и периоды полупревращений. Переход молекулы в спиро форму для исходного соединения в ацетонитриле быстрый и составляет  $t_{1/2} = 7.5$  с, в то время как введение двух бром-групп увеличивает время до 23.9 с, а двух иодо-групп – до 37.7 с. Константы скорости для галогензамещенных спиропиранов составили  $2.9 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  и  $1.8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ , соответственно.

Полученные данные открывают широкие перспективы применения данных спиросоединений в качестве рабочих элементов молекулярной электроники.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2023-179)*

**Литература**

1. Buncel E., Rajagopal S. Solvatochromism and solvent polarity scales // Acc. Chem. Res. 1990. Vol. 23. P. 226–231.
2. Cabrera I. et al. Photocontraction of liquid spiropyran-merocyanine films // Weizmann Institute of Science. 1984. Vol. 226. P. 341–343.





## Образование нанокластеров и наночастиц золота в присутствии аденозинмонофосфата и азиды натрия

*Губанов А.С., Карпушкин Е.А.*

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*E-mail: alexgubanov265@gmail.com*

Нанокластеры золота (НК Au) – ультрамалые частицы золота, размеры которых не превышают 2.2 нм [1]. НК Au привлекают внимание исследователей благодаря их уникальным свойствам [2]. В частности, НК Au обладают способностью к флуоресценции [3] и могут быть биосовместимыми [4].

В нашей работе мы изучали формирование НК Au при использовании в качестве стабилизатора нуклеотида – аденозинмонофосфата (АМФ) в цитратном буферном растворе (который играл роль регулятора кислотности среды и восстановителя). Выяснилось, что присутствие добавки азиды натрия в исходной смеси приводит к формированию НК Au с иными оптическими свойствами по сравнению с образцами без данного реагента. В частности, при сравнительно небольшом количестве азиды натрия (2–5-кратный мольный избыток относительно  $\text{HAuCl}_4$ ) изменяется длина волны испускания и уменьшается интенсивность флуоресценции. Введение большого избытка азиды натрия (100-кратный мольный избыток) полностью подавляло образование флуоресцентного продукта.

Добавление азиды натрия через определенное время после начала синтеза НК Au с АМФ приводило к образованию в системе наночастиц золота (НЧ Au), проявляющих типичные для них оптические свойства (поверхностный плазмонный резонанс). Стоит отметить, что наибольшая интенсивность полосы поверхностного плазмонного резонанса наблюдалась при введении азиды натрия в момент времени, который соответствовал 50% выходу НК Au в отсутствие азиды натрия. Кроме того, введение азиды натрия в ходе формирования НК Au не приводило к изменению длины волны испускания флуоресценции, а только сказывалось на выходе НК Au.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 21-73-20144).*

### Литература

1. Huifeng Q., Manzhou Z. Quantum Sized Gold Nanoclusters with Atomic Precision // Acc. Chem. Res. 2012. Vol. 45. P. 1470–1479.
2. Bihan Z., Jishi C. Ligand Design in Ligand-Protected Gold Nanoclusters // Small. 2021. Vol. 17. P. 2004381.
3. Jiao L., Hong-Wei L. Thermally prepared ultrabright adenosine monophosphate capped gold nanoclusters and the intrinsic mechanism // J. Mater. Chem. B. 2017. Vol. 5. P. 3550-3556.
4. Xiaochao Q., Yichen L. Fluorescent Gold Nanoclusters: Synthesis and Recent Biological Application // J. of Nanomater. 2015. Vol. 2015.





**Исследование распределения инертного наполнителя в виде наноразмерных частиц диоксида титана в твердых композитных полимерных электролитах для литиевых источников питания**

**Гуменный И.В., Говоров В.А.**

*Инженер-исследователь*

*Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

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

В XXI веке количество исследований по поиску и изучению альтернативных полимерно-композитных материалов для электролитов или сепараторов для литий-ионных аккумуляторов растет в геометрической прогрессии [1]. В последнее время, благодаря своим исключительным характеристикам, включая высокую плотность энергии, малый вес, гибкую морфологию и отсутствие утечки, полимерные литий-ионные аккумуляторы считаются наиболее перспективными химическими источниками энергии [2].

Однако, независимо от типа полимерного электролита, их практическое применение резко ограничено, поскольку ионная проводимость в них на несколько порядков ниже, чем в жидких электролитах. Существуют различные способы решения этой проблемы [3], при этом наиболее экономически и практически выгодным является использование полимерных смесей и/или инертных наноразмерных керамических частиц. Сами по себе, керамические частицы не способны переносить ионы [4], но повышают проводимость полимерной матрицы за счет снижения степени кристалличности полимера и образования новых путей движения ионов. Помимо этого, добавление керамических частиц в полимерную смесь способствует улучшению электрохимической стабильности и механических свойств системы [4]. Поэтому важным вопросом является распределение таких частиц в объеме полимерной матрицы.

Целью представляемой работы было исследование распределения наноразмерных частиц диоксида титана в композитном полимерном электролите на основе полисульфона и поливинилиденфторида. Рассматриваемые полимеры являются несмешиваемыми, поэтому важно оценить влияние добавки на межфазные взаимодействия полимерной матрицы. Из полимерных растворов с различным содержанием керамических частиц были получены тонкие пленки, срезы которых исследовали с помощью аналитической сканирующей электронной микроскопии. С помощью приставки ЭДС были получены качественные результаты элементного состава в виде карт, а также количественные данные, собранные по линии. По результатам исследования установлено, что оптимальная концентрация частиц, при которой не происходит их агрегирование в полимерной смеси, находится в диапазоне от 5 до 8 масс. %. При таких концентрациях также происходит “сглаживание” границ перехода – полимер-полимер, что должно улучшать ионную проводимость таких композиций.

*Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 23-69-10001*

#### **Литература**

1. Vickraman P, Reddy BJ, Performance of ferrocyanic PVDF-co-HEP micro composite electrolytes cum separators for Li-ion batteries // AIP Conf. Proc. 2019. Vol. 2115. P. 22.
2. Xinyang Li, Yong W., Kai X., ... Quasi-Solid-State Ion-Conducting Arrays Composite Electrolytes with Fast Ion Transport Vertical-Aligned Interfaces for All-Weather Practical Lithium-Metal Batteries // J. Nano-Micro Lett., 2022. Vol. 14. P. 210.
3. Ngai K. S., Ramesh S., Ramesh K., Juan J. C., A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications // J. Ionics. 2016. Vol. 22. P. 1259–1279.
4. Xueying Y., Jiexiang L., Nanbiao P., ... The critical Role of Fillers in Composite Polymer Electrolytes for Lithium Battery // J. Nano-Micro Lett. 2023. Vol. 15. P. 74.



**Фототрансформации фазовых состояний смешанных монослоев  
дифильных спиросоединений с фосфолипидами****Дегтярева В.А.<sup>1</sup>, Зайченко Н.Л.<sup>2</sup>, Любимов А.В.<sup>2</sup>, Райтман О.А.<sup>1,3</sup>***Студент, 2 курс магистратуры**РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия**<sup>2</sup>ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия**<sup>3</sup>ИФХЭ РАН, Москва, Россия**E-mail: [degtiareva.v.a@muctr.ru](mailto:degtiareva.v.a@muctr.ru)*

Молекулярные пленки биомолекул привлекают все больше внимания вследствие их активного использования исследователями в различных областях в качестве простых моделей клеточных мембран. К одной из актуальных задач химии относится модифицирование биологической мембраны таким образом, чтобы можно было управлять ее проницаемостью для облегчения доставки лекарственных препаратов в живую клетку.

Фотоиндуцированный контроль фазового состояния монослоев на основе фосфолипидов и спиросоединений является интересной областью исследований, которая предлагает новые возможности для разработки инновационных материалов и устройств. В ходе исследования были получены результаты по изучению физико-химических и фотомеханических свойств смешанных монослоев Ленгмюра, включающих пальмитоил-олеоил-фосфатидилхолин (POPC), дипальмитоил-фосфатидилхолин (DPPC) и дифильные спиросоединения.

В работе впервые были образованы смешанные монослои на основе POPC, DPPC, спиropирана SP1 и спиронафтоксазина SNO-18 в различных сочетаниях и пропорциях, а также проведено их сравнительное изучение. Было установлено, что бинарные смеси фосфолипидов со спиросоединениями образуют стабильные монослои, фазовыми переходами в которых можно управлять с помощью света.

Было также показано, что облучение мономолекулярных пленок фосфатидилхолинов, содержащих небольшие количества фоточувствительных соединений, позволяет переводить их в жидкое или конденсированное состояние при давлениях выше 10 мН/м. Полученные результаты открывают перспективы использования фотохромных спиросоединений для контроля проницаемости биологических мембран с помощью световых воздействий.

Фотоиндуцированный контроль фазового состояния монослоев на основе фосфолипидов и спиросоединений открывает новые возможности для контроля и манипулирования наноструктурами на поверхности. Это может быть полезно, например, в разработке наноэлектроники, фотоники и биомедицинских материалов. Благодаря своей уникальной комбинации свойств, таких как фотохромизм и амфифильность, эти материалы могут быть использованы для создания устройств с контролируемой структурой, светочувствительностью и способностью к самоорганизации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2023-179)*



## Мембранный транспорт полифункциональных субстратов алкил(N-алкил-N,N-диоктиламмониометил)фосфонатами Долгова Д.Р., Давлетшина Н.В., Назарова А., Давлетшин Р.Р.

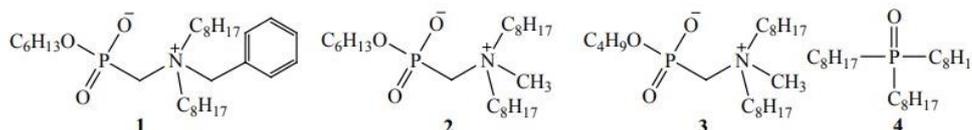
Аспирант, 2 год обучения

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

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

Алкил[(N-алкил-N,N-диоктиламмонио)метил]фосфонаты (фосфорилированные бетаины) представляют собой цвиттер-ионные соединения, включающие отрицательно заряженную фосфонатную группу и положительно заряженный четвертичный атом азота. Подобные структуры с одной стороны, являются производными  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот, с другой стороны - фосфорилированными аналогами солей четвертичного аммония, что делает их интересными объектами для изучения. Ранее мы показали, что фосфорилированные бетаины проявляют селективность к ионам редкоземельных металлов в процессах мембранной экстракции [1].

Целью настоящей работы является изучение мембранно-транспортных свойств серии липофильных фосфорилированных бетаинов **1-3**, содержащих длинноцепочечные октильные заместители у атома азота, по отношению к ряду полифункциональных карбоновых кислот с использованием импрегнированных жидких мембран (ИЖМ)



Мы полагаем, что мембранный перенос органических кислот фосфорилированными бетаинами, подчиняется механизму образования Н-комплексов, в которых в качестве донора электронов выступают два кислорода фосфорильной группы. Эффективность переноса субстратов представлена в виде коэффициента усиления потока  $\epsilon$ , который представляет собой отношение потока субстрата индуцированного переносчиком, к потоку холостого опыта (рис. 1)

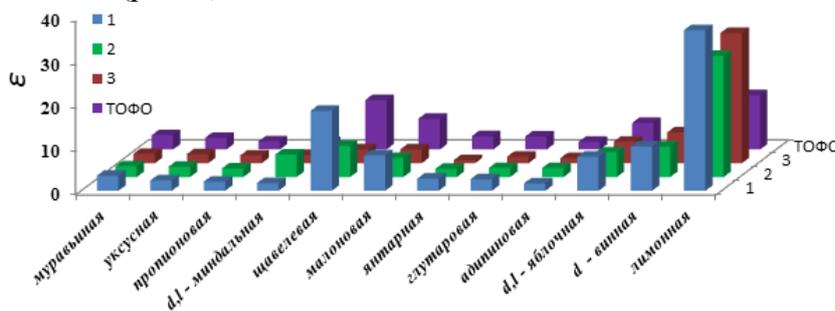


Рис.1. Коэффициенты усиления потока ( $\epsilon$ ) для ряда кислот через ИЖМ

Согласно представленным данным эффективность транспорта моноосновных субстратов низкая, ввиду их липофильности. Высокие значения потока полифункциональных субстратов объясняются образованием Н-комплексов со множественными водородными взаимодействиями между молекулами воды отдающей фазы, субстратом и переносчиком.

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

### Литература

1. Давлетшина Н.В., Мембранно-транспортные и экстракционные свойства гексил-[(N-метил-N,N-диоктиламмонио)метил]фосфоната // Журн. общ. хим. 2022. Т. 92 (12). С. 1931–1937.



## Мезопористые частицы-контейнеры из кремнезема как носители оксида азота(II): синтез и перспективы использования

*Ивченко А.В.<sup>1,2</sup>, Шишмакова Е.М.<sup>2</sup>*

*Студент, 2 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)*

Проблема капсулирования гидрофобных биологически активных соединений (ГБАС) является одной из наиболее актуальных задач современной медицины. Низкая растворимость таких препаратов в воде снижает их биодоступность и терапевтическую эффективность. Решение этой задачи позволяет повысить концентрацию ГБАС в воде, а также способствует снижению риска возникновения побочных эффектов и увеличению терапевтической эффективности таких препаратов путем их контролируемого высвобождения. В качестве систем капсулирования широко применяются наноразмерные частицы-контейнеры.

Перспективными носителями ГБАС являются мезопористые частицы кремнезема (МЧК). МЧК имеют низкую токсичность и не вызывают отторжения организмом, а также характеризуются большой удельной поверхностью и многими другими уникальными свойствами [1].

В докладе обсуждается новый подход к синтезу многофункциональных МЧК, позволяющий, во-первых, совместить стадии синтеза и загрузки частиц (в том числе сразу несколькими препаратами, обеспечивая их сочетанное терапевтическое воздействие). Дополнительные возможности открываются за счет модификации кремнеземной матрицы МЧК путем введения в нее реакционноспособных тиольных групп. Показано, что SH-группы способны вступать в реакцию нитрозирования с образованием -S-N=O групп, деструкция которых под действием ионизирующего излучения приводит к образованию NO. Такая форма оксида азота представляет интерес при борьбе как с бактериальными инфекциями, так и с раковыми опухолями.

Показано, что варьирование условий синтеза влияет на структурно-морфологические характеристики МЧК. При этом достигается достаточно высокое содержание темплатирующего соединения в контейнерах. Получена количественная информация об устойчивости тиольных и нитрозотиольных групп в процессе хранения частиц и при воздействии рентгеновского излучения. Продемонстрирована взаимосвязь между растворением кремнеземной матрицы частиц и переходом капсулированных соединений из частиц в окружающую среду.

### 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.





## Закономерности удерживания низкомолекулярных соединений на цеолите 13X в условиях нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии

Казакова В.Д., Рожманова Н.Б., Ланин С.Н., Нестеренко П.Н.

Аспирант, 1 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [viktorialuzanova.1998@gmail.com](mailto:viktorialuzanova.1998@gmail.com)

Неорганические цеолиты обладают высокой пористостью, развитой удельной поверхностью, однородными по размеру пора́ми и способностью к ионному обмену, что определяет их молекулярно-ситовые и адсорбционные свойства. Однако возможность их применения в ВЭЖХ изучена слабо, а механизмы удерживания сорбатов практически не обсуждаются. Размер пор широкопористых цеолитов лишь в два-три раза превышает размеры молекул простейших соединений с молекулярной массой менее 60–70 у.е. В настоящей работе изучен механизм удерживания этих соединений на широкопористом цеолите 13X и, для сравнения, на обычном силикагеле в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ.

В работе использовали колонку размером 50×4.6 мм, заполненную микросферическим цеолитом 13X с диаметром частиц 5 мкм [1] и колонку Partisil P10 (250×4.6 мм, 10 мкм), заполненную мезопористым силикагелем ( $D_{\text{пор}} = 8.5$  нм,  $S = 618$  м<sup>2</sup>/г). В качестве модельных сорбатов использовали соединения различной полярности ( $P'$ ) с кинетическими диаметрами молекул ( $d_k$ ), не превышающими размер пор цеолита 13X ( $D_{\text{пор}} = 0.74$  нм). В качестве элюентов использовали метанол или ацетонитрил.

В этих условиях удерживание сорбатов на цеолите 13X и силикагеле определяется значением  $P'$  и совокупностью специфических и неспецифическим межмолекулярных взаимодействий, а также молекулярно-ситовым эффектом. В случае метанола заметное удерживание на обоих сорбентах отмечено только для соединений с  $P' > P'_{\text{снзон}}$ , при этом наиболее сильно удерживаются вода ( $d_k = 0.28$  нм) и диметилсульфоксид (ДМСО,  $d_k = 0.50$  нм). Значения коэффициентов удерживания ( $k'$ ) воды на силикагеле заметно ниже по сравнению с цеолитом 13X, при этом для ДМСО наблюдали обращение селективности. При использовании ацетонитрила в качестве элюента для обоих сорбентов наблюдали выраженную зависимость  $k'$  нормальных спиртов от длины углеводородного радикала ( $n_c = 1-6$ ). Порядок удерживания соединений для цеолита 13X соответствует эксклюзионному механизму. На силикагеле спирты (C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>) удерживаются слабее, а зависимость  $k'$  от  $n_c$  более пологая и менее выраженная, что связано с большим размером пор данного сорбента. Аналогичные зависимости, полученные для кетонов, также соответствуют эксклюзионному механизму удерживания для цеолита 13X, но не для силикагеля.

Были рассчитаны значения относительной энтальпии адсорбции ( $\Delta H^0$ ) для гомологического ряда спиртов на цеолите 13X. Изменение значений  $\Delta H^0$  отличается от порядка изменения теплот адсорбции спиртов, измеренных методом газовой хроматографии [2]. Также была рассмотрена возможность разделения обычных и полностью дейтерированных аналогов ряда соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 24-23-00161).

### 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. 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. (ed. by Gould R.F). USA: ACS, 1971. P. 185–192.





**Оптические свойства углеродных наночастиц на основе изомальта:  
влияние условий гидротермальной обработки**

*Каракчиева А.О.<sup>1</sup>, Бауэр И.И.<sup>2</sup>, Говоров И.Д.<sup>2</sup>, Стефанович М.С.<sup>2</sup>,  
Шеленёв А.Д.<sup>2</sup>, Карпушкин Е.А.<sup>1</sup>*

*Студент, 4 курс специалитета*

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

<sup>2</sup>*Университетская гимназия (школа-интернат) Московского государственного  
университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: [karakchievaa21@gmail.com](mailto:karakchievaa21@gmail.com)*

Углеродные наночастицы, образующиеся в результате гидротермальной обработки органических прекурсоров, обладают интересными флуоресцентными и сенсорными свойствами, зависящими как от природы исходного вещества, так и от условий его обработки. Ранее мы установили, что изомальт (О- $\alpha$ -D-глюкопиранозил-D-маннит), благодаря сочетанию в структуре реакционноспособного углеводного и инертного полиольного фрагментов, является интересным прекурсором для получения углеродных наночастиц в условиях гидротермальной обработки.

На данном этапе работы мы изучили влияние условий гидротермальной обработки изомальта на оптические свойства продуктов. Варьировали следующие параметры: начальная концентрация изомальта (5 или 15 мас. %), продолжительность синтеза при 160 °С (4 или 8 ч), начальный рН реакционной смеси (2.2 или 11.0). После синтеза продукты очищали диализом от низкомолекулярных примесей и непрореагировавшего прекурсора, а также центрифугированием и фильтрованием от грубодисперсной фракции. Для полученной дисперсии углеродных наночастиц были оценены выход (по интенсивности спектров поглощения) и флуоресцентные свойства (по интенсивности флуоресценции, нормированной на оптическую плотность).

Увеличение исходной концентрации изомальта приводит к увеличению выхода продукта, но не влияет на его флуоресцентные свойства. Увеличение продолжительности синтеза также повышает выход продукта, но одновременно ослабляет его флуоресценцию. К аналогичному эффекту приводит подкисление реакционной смеси. Эти наблюдения можно объяснить тем, что более длительная обработка, особенно в условиях протонирования карбоксильных групп, способствует образованию более крупных наночастиц, обладающих более сильной экстинкцией, но более слабой флуоресценцией. Таким образом, в отсутствие дополнительных добавок оптимальными условиями синтеза для получения флуоресцентного продукта является кратковременная обработка щелочного раствора изомальта (возможно, при более высокой температуре).

Дополнительно была изучена возможность стабилизации флуоресцирующих наночастиц введением в реакционную смесь поли-N-винилпирролидона (2 мас. % относительно изомальта). Оказалось, что добавка этого полимера заметно снижает количество образующейся в кислой среде грубодисперсной фракции, но мало влияет на свойства продукта гидротермальной обработки в щелочной среде. В то же время, введение в смесь поли-N-винилпирролидона сверхвысокой молекулярной массы ( $1.3 \times 10^6$ ), наоборот, приводит к образованию концентрированной грубодисперсной системы (пасты) из-за флокуляции углеродных наночастиц. Представляет интерес более тщательно изучить влияние поли-N-винилпирролидона (в зависимости от концентрации и молекулярной массы) на гидротермальный синтез углеродных наночастиц.

*Работа выполнена в рамках проектной деятельности гимназии МГУ и финансово поддержана по государственному заданию научно-исследовательских работ (№ ЦИТИС: 121031300084-1).*



**Дисперсность и агрегативная устойчивость липидных наночастиц с лютеином****Караськов А.С., Широких А.Д.***Студент, 1 курс магистратуры**Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,**Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии – ИФХ,**Кафедра наноматериалов и нанотехнологии, Москва, Россия**E-mail: [karaskov.andrei@yandex.ru](mailto:karaskov.andrei@yandex.ru)*

Лютеин – природный пигмент, относящийся к группе гидроксилированных каротиноидов. Концентрируясь в области желтого пятна глаза, он выполняет функцию светофильтра, поглощая агрессивное коротковолновое излучение видимой части спектра и тем самым защищая органы зрения от фотохимического повреждения. Помимо этого, он обладает антиоксидантными свойствами и препятствует образованию активных форм кислорода, предотвращая разрушение сетчатки и снижая риск развития офтальмологических заболеваний [1]. Однако биодоступность лютеина ограничена его низкой растворимостью в воде, а также неустойчивостью к воздействию света, окислителей и других внешних факторов. Использование наноэмульсий, дисперсий твердых и наноструктурированных липидных частиц, полученных из биосовместимых и биоразлагаемых компонентов и стабилизированных неионогенными поверхностно-активными веществами (ПАВ), позволяет решить описанные выше проблемы и повысить эффективность доставки лекарственного вещества [2]. При этом важным требованием к таким системам является высокая устойчивость к агрегации и седиментации.

Целью работы являлось изучение влияния состава дисперсий липидных наночастиц с инкапсулированным лютеином на их агрегативную и седиментационную устойчивость. В качестве дисперсной фазы использовали смесь углеводородного масла (УВМ) и парафина, в качестве дисперсионной среды – физиологический раствор (0.15 М NaCl). Для стабилизации применяли смесь неионогенных ПАВ – Tween 60 и Span 60. Системы получали методом температурной инверсии фаз.

Дисперсии имели тримодальное распределение частиц по размерам. Средний диаметр твердых липидных наночастиц с парафином составлял  $35 \pm 5$  нм. Включение в состав органической фазы от 25 до 100 мас. % УВМ не оказывало существенного влияния на размер получаемых носителей, их средний диаметр составлял  $30 \pm 5$  нм. Вне зависимости от состава рассмотренных систем, размер агрегатов не превышал  $1600 \pm 300$  нм. При этом с увеличением концентрации УВМ в составе органической фазы от 0 до 100 мас.% их объемная доля в дисперсии снижалась. Во всех рассмотренных системах присутствовали также крупные частицы со средним диаметром  $170 \pm 30$  нм, однако их содержание не превышало 1.5 об. %. Инкапсулирование лютеина в носители не приводило к заметному изменению их размеров. Системы, содержащие в составе органической фазы от 25 до 100 мас.% УВМ, были устойчивы к агрегации и обратной седиментации в течение 30 сут с момента получения. В то же время средний диаметр твердых липидных наночастиц с парафином увеличился с  $40 \pm 5$  до  $55 \pm 5$  нм. При этом отслаивания водной фазы в дисперсии не наблюдалось.

Таким образом, показано, что изменение концентрации УВМ в составе липидных наночастиц на основе парафина и инкапсулирование в них лютеина не оказывало существенного влияния на размер носителей и их устойчивость к обратной седиментации. При этом повышение количества жидкого липида приводит к снижению объемной доли агрегатов в системе.

**Литература**

1. Shirokikh A.D., Guruleva Y.A., Marinets E.A., Koroleva M.Y. Lipid nanoparticles for lutein encapsulation and delivery // Colloid J. 2023. Vol. 85 (5). P. 705–714.
2. Широких А.Д., Лебедева А.Н., Караськов А.С., Королёва М.Ю. Влияние состава липидных наночастиц на биодоступность астаксантина. Труды VI Междун. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике (IC SSPCM). 2023. С. 87.



**Фазовая диаграмма и межфазные явления в системе****«вода – 2-бутоксиэтанол – толуол»****Карпов Д.Г., Кучиерская А.А.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Губкинский университет, кафедра физической и коллоидной химии, Москва, Россия

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

2-Бутоксиэтанол используется в качестве компонента чистящих средств, растворителей и диспергентов. Он способен адсорбироваться на границе раздела вода/масло, снижая межфазное натяжение, и увеличивать растворимость гидрофобных соединений в водных растворах [1].

В рамках данной работы была исследована тройная система «вода – 2-бутоксиэтанол – толуол». Была построена фазовая диаграмма системы при 20 °С и атмосферном давлении. Для двухфазных образцов системы было измерено межфазное натяжение, плотность и динамическая вязкость равновесных фаз. Положение границы расслоения на диаграмме было определено с помощью титрования из двухфазного состояния в однофазное. Положение критической точки также определялось титрованием при объемном соотношении фаз 1:1. Критическая точка на фазовой диаграмме смещена к вершине воды, поскольку в околоскритической области бутоксиэтанол обогащает масляную фазу. Это связано с наличием в его структуре довольно крупного гидрофобного радикала, из-за которого растворение бутоксиэтанола в воде сопровождается частичным разрывом водородных связей между молекулами воды.

Избыточная вязкость равновесных фаз двухфазных образцов сначала увеличивается по мере движения от вершины воды вдоль границы расслоения, что обусловлено потерей подвижности молекулами воды при увеличении содержания в ней органических компонентов. После достижения максимума происходит снижение вязкости, связанное с переходом системы к микрогетерогенной структуре, где имеются отдельные области, обогащенные более гидрофильными и более гидрофобными компонентами [2]. Измеренные плотности равновесных фаз были использованы для расчета избыточных мольных объемов  $V^E$ . Величины  $V^E$  равновесных фаз в основном отрицательны, что характерно для водных растворов неэлектролитов.

Межфазное натяжение для двухфазных образцов тройной системы было измерено по методу вращающейся капли. Экспериментально полученные зависимости были аппроксимированы кроссоверной изотермой, которая сочетает функции быстрого падения межфазного натяжения при низких концентрациях бутоксиэтанола и обращения в ноль межфазного натяжения в околоскритической области [3]. По уравнению Гиббса была рассчитана адсорбция бутоксиэтанола на границе раздела вода/толуол. Максимальное наблюдаемое значение адсорбции составило около  $4.7 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.

*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. Lee J. M., Lim K. H., Smith D. H. Formation of two-phase multiple emulsions by inclusion of continuous phase into dispersed phase // *Langmuir*. 2002. Vol. 18 (20). P. 7334–7340.
2. Cerar J. et al. Structural, rheological and dynamic aspects of hydrogen-bonding molecular liquids: Aqueous solutions of hydrotropic tert-butyl alcohol // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. Vol. 560. P. 730–742.
3. Kuchierskaya A. A. et al. Interfacial tension and phase properties of water–hydrotrope–oil solutions: water–2-butoxyethanol–toluene // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 344. P. 117683.





## Вязкость системы глицерин – песок

*Касьянова Н.О.*

*Младший научный сотрудник*

*Марийский государственный университет,*

*Физико-математический факультет, Йошкар-Ола, Россия*

*E-mail: [nadezhdav997@gmail.com](mailto:nadezhdav997@gmail.com)*

Вязкость является важнейшим физико-химическим параметром, характеризующим не только чистые жидкости, но и их смеси. Проблемы теории вязкости, ее механизма, зависимости от внешних факторов и внутренних характеристик системы, являются до сих пор дискуссионными [1]. Концентрационная зависимость вязкости раствора сферических несжимаемых незаряженных частиц при низких концентрациях определяется формулой Эйнштейна и другими эмпирическими выражениями [1]. Однако, часто эти формулы не описывают поведение вязкости некоторых суспензий, в которых вязкость оказывается меньше вязкости дисперсной среды.

В наших экспериментах мы исследовали вязкость системы глицерин – песок. Измерения проводились капиллярным методом при свободном истечении жидкости из капилляра [2]. Результаты исследований представлены на рисунке 1 в виде зависимости относительной вязкости  $\eta/\eta_0$  от частичной концентрации  $\nu$  для трех фракций со средними размерами частиц 200 мкм, 137 мкм, 107 мкм.

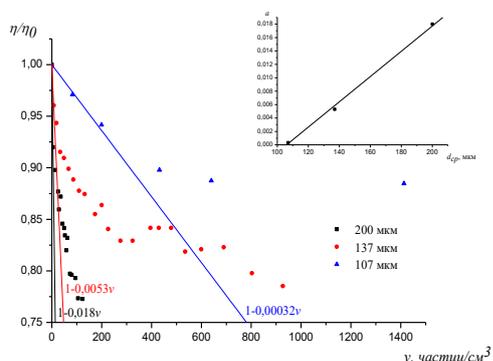


Рис. 1. Концентрационная зависимость вязкости суспензии глицерин - песок для трех фракций песка

Как видим вязкость исследуемых суспензий уменьшается с увеличением концентраций частиц сложным образом. При этом с уменьшением размера вязкость суспензии увеличивается. Начальный участок полученные зависимостей мы аппроксимировали линейными функциями вида  $\eta/\eta_0 = 1 - a\nu$ , где параметр  $a$  отражает скорость изменения вязкости при увеличении концентрации частиц. Зависимость этого параметра  $a$  от размера частиц  $d_{cp}$  исследуемых суспензий представлена на рис. 1. Оказалось, что этот параметр линейно увеличивается с увеличением размера частиц.

По нашему мнению, такое поведение вязкости исследуемых систем может быть объяснено тем что, одновременно с течением частиц вместе с дисперсной средой происходит и их седиментация. Процесс седиментации частиц увеличивает скорость потока, что уменьшает измеряемый параметр, а именно время истечения заданного объема исследуемой системы. С увеличением концентрации частиц большее количество жидкости увлекается их седиментационным потоком, что уменьшает вязкость. Уменьшение размера частиц, уменьшает скорость из седиментации и, следовательно, приводит к повышению вязкости.

*Выражаю благодарность научному руководителю Каширину Н.В.*

*Работа выполнена в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) № 075-03-2023-068/4 от 04.10.2023*

### Литература

1. Sevryugin V.A. Boundary concentration of areas of the diluted and concentrated electrolyte solutions / V.A. Sevryugin, et. all. // Environmental Radioecology and Applied Ecology. – 1998. - Vol. 4, N.42. - P. 17-23.
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.





## Влияние морфологии частиц целлюлозы на электрореологические свойства их суспензий в полидиметилсилоксане

*Ковалева В.В., Кузнецов Н.М.*

*Аспирант, 2 год обучения*

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

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

Электрореологические жидкости – дисперсные системы, состоящие из поляризуемых частиц дисперсной фазы (наполнителя) и диэлектрической непроводящей среды, и способные к обратимому изменению реологического поведения с вязкого на упругое под действием электрического поля. Природа эффекта заключается в поляризации частиц наполнителя с формированием цепочек в суспензии. Быстрый отклик жидкостей на внешнее электрическое поле позволяет отнести их к классу «умных» материалов и обуславливает их потенциальное применение в демпферах и заслонках быстрого переключения, мягкой робототехнике, микрофлюидных чипах, датчиках тактильного отклика и др.

Разработка новых электрореологических жидкостей с низкой концентрацией наполнителя, обладающих высокой седиментационной устойчивостью, а также проявляющих контрастное изменение свойств и стабильность отклика на внешний стимул, позволит расширить область применения таких материалов. Для создания материалов с заданными характеристиками важным аспектом является выявление фундаментальных закономерностей «структура–свойства», что возможно только с применением комплексного подхода для исследования и анализа свойств суспензий, наполненных частицами различной морфологии с заданным химическим составом. Использование полимерных наполнителей открывает возможности для направленного управления структурой и электрическими характеристиками суспензий за счет модификации или получения композиционных частиц.

Самый распространенный биополимер на планете – целлюлоза, благодаря использованию различных методов получения может быть выделена в форме частиц, отличающихся по степени кристалличности, размеру и морфологии. Электрореологическая активность целлюлозы ранее была исследована, однако в литературе отсутствует информация о влиянии морфологии и структуры частиц на электрореологическое поведение жидкостей. Поэтому целью данной работы является выявление взаимосвязи между морфологическими особенностями частиц целлюлозы и электрореологическими свойствами их суспензий в полидиметилсилоксане.

В работе исследованы свойства электрореологических жидкостей, наполненных частицами целлюлозы различной морфологии: микро-, нано- и высокопористыми частицами. Получен новый наполнитель для электрореологических жидкостей – композиционные высокопористые частицы целлюлозы с полиэтиленгликолем в качестве связующего. Все типы наполнителей охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, широкоугольного рентгеновского рассеяния и электронной микроскопии. Реологическое поведение 1 масс. % суспензий исследовано без и под действием электрического поля. Обнаружено, что электрореологическая активность и седиментационная устойчивость суспензий возрастает в ряду микрочастицы – наночастицы – пористые частицы. Предел текучести суспензий композиционных высокопористых частиц целлюлозы достигает 450 Па при напряженности электрического поля 7 кВ/мм, а седиментационная устойчивость остается на высоком уровне – равновесное седиментационное отношение составляет 95 %. Полученные результаты подтверждают высокую эффективность пористого наполнителя по сравнению с микро- и наночастицами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 22-73-10081).*



**Изучение фотодеструкции неонла 9-6 в присутствии доксициклина****Короленко М.В.***Аспирант 1 года обучения.**Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
институт фармации химии и биологии, Белгород, Россия**E-mail: [marina8wiktrowna@gmail.com](mailto:marina8wiktrowna@gmail.com)*

Промышленный рост вызывает увеличение загрязнений окружающей среды. Основная часть пресных вод сосредоточена в ледниках, воды которых используются очень мало. На долю остальных пресных вод, пригодных для водоснабжения, приходится 4.2 млн км<sup>3</sup> воды, или всего лишь 0.3 % гидросферы [1]. А потому остро стоит вопрос возобновления водных ресурсов путем их очистки от токсичных загрязнителей для повторного использования.

Целью исследования является изучения метода фотодеструкции неонла 9-6 в смеси с доксициклином, в присутствии окислителя – пероксида водорода. Данные вещества являются представителями наиболее персистентных классов загрязнителей: поверхностно-активные вещества и антибиотики.

Для деструкции выбранных субстратов был выбран метод УФ-облучения. Облучение проводилось в течение часа, с 5-минутными фиксациями концентрации. После каждого цикла облучения снимался спектр (Specord 50), в диапазоне 200–400 нм. Количество доксициклина определялось по оптической плотности раствора. Количество неонла 9-6 определялось методом отрыва кольца (KRUSS 13139).

Было выявлено, что неонл 9-6 в ходе опыта не подвергся деструкции. Дополнительная интенсификация процесса деструкции путем введения в систему окислителя в двух разных концентрациях, 0.25 мМ и 0.5 мМ, не повлияло на концентрацию неонла 9-6.

Доксициклин деструктурировал под воздействием УФ облучения. Результат представлен в таблице 1.

Таблица 1. Деструкция доксициклина и неонла 9-6 без добавления окислителя

Время облучения, мин	Ct (доксициклин), мМ	Ct (неонл 9-6), мМ
0	0.125	0.334
5	0.124	0.334
30	0.114	0.334
60	0.099	0.334

Концентрация доксициклина при добавлении окислителя (пероксид водорода 0.25 мМ, 0.5 мМ) уменьшилась на 27.2 % и 29.04 %, соответственно.

Таким образом, процесс УФ-окисления можно использовать для очистки сточных вод от поллютантов: поверхностно-активных веществ и лекарственных препаратов.

**Литература**

1. Коробкин, В.И. Экология / В.И. Коробкин, Л.В. Передельский. – Ростов н/Д : Феникс, 2009, с. 107





## Спектрофотометрический анализ оптических свойств наночастиц серебра в органической среде, синтезированных фотохимическим методом Кочнева М.Е.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия

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

Наночастицы серебра широко используются в медицине благодаря их биоцидному действию. Однако, попадая в водную среду, они проходят через процессы трансформации и агрегации, что провоцирует ослабевание их противомикробных свойств [1]. Решением этой проблемы может выступать фотохимический синтез с использованием спиртов в качестве восстановителей.

В рамках данной работы было проведено исследование оптических свойств наночастиц серебра, стабилизированных поливинилпирролидоном с длиной мономера цепи 10 кДа и использованием в качестве восстановителей изопропилового спирта и ацетона.

Синтез проводили при комнатной температуре и нормальном давлении. К водному раствору перхлората серебра заданной концентрации добавляли поливинилпирролидон, изопропиловый спирт и ацетон. После чего раствор облучали на УФ-лампе и анализировали происходящие в нем изменения на спектрофотометре. Данные анализа представляли в виде зависимости оптической плотности (рис. 1А) и коэффициента экстинкции от длины волны.

Так как важнейшим параметром, определяющим антибактериальные свойства наночастиц серебра, является их размер, при помощи ДРС-спектрометра установили их средний диаметр.

Анализируя полученные данные, пришли к выводу, что синтезированные наночастицы являются стабильными, им соответствует характерный пик в области 400 нм, а среднее значение их диаметров не превышает 30 нм (рис. 1В), что позволяет использовать их для производства медицинских препаратов и косметических средств.

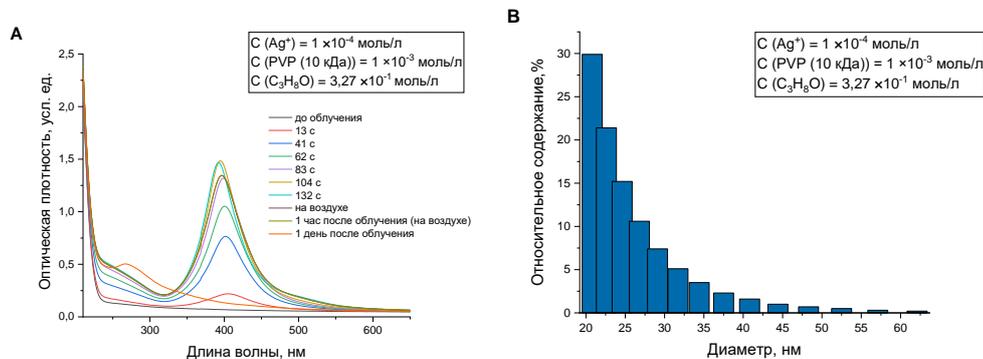


Рис. 1. **А** Зависимость оптической плотности от длины волны в растворе, восстановленном изопропиловым спиртом с концентрацией  $3.27 \cdot 10^{-1}$  моль/л; **В** Распределение наночастиц серебра по размерам в растворе, восстановленном изопропиловым спиртом с концентрацией  $3.27 \cdot 10^{-1}$  моль/л.

Также в ходе работы было установлено оптимальное время облучения спиртовых растворов для получения наночастиц размерами менее 30 нм, определена концентрация спирта, при которой стабильность наночастиц в растворе является максимальной.

### Литература

1. Обидовская Е.С., Брюханов Л.А., Артюхов А.А. Наночастицы серебра, стабилизированные поливиниловым спиртом и хитозаном // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 76 (2). С. 61–64.



**Межфазное натяжение и свойства равновесных фаз систем****«вода – метанол – галогеналкан»****Кучиерская А.А.***Младший научный сотрудник**Лаборатория функциональных энергосберегающих гибридных материалов,**Губкинский университет, Москва, Россия**E-mail: [k.alexandra.a@yandex.ru](mailto:k.alexandra.a@yandex.ru)*

Тройные системы «вода – метанол – галогеналкан» применяются для извлечения липидных компонентов из природного сырья. В процессе экстракции биомасса диспергируется в однофазной смеси растворителей. После этого система переводится в двухфазное состояние, причем масляная фаза содержит целевые липиды, в то время как полярные компоненты остаются в водной фазе. Использование систем «вода – метанол – галогеналкан» обеспечивает высокую эффективность экстракции в сочетании с высокой селективностью [1].

В данной работе были получены фазовые диаграммы систем «вода – метанол – хлороформ» и «вода – метанол – дихлорметан» при 20 °С; для двухфазных образцов систем было измерено межфазное натяжение, плотность и динамическая вязкость равновесных фаз. Положение границ расслоения и критических точек на фазовых диаграммах определялось волюметрическим титрованием.

Исходя из плотностей равновесных фаз, были рассчитаны их избыточные мольные объемы  $V^E$ . Величины  $V^E$  преимущественно отрицательны, однако вблизи вершин галогеналканов наблюдаются положительные отклонения избыточного объема смешения, что говорит о слабых межмолекулярных взаимодействиях в этой области. Для псевдокомпонента, представляющего собой смесь метанола и галогеналкана, был рассчитан избыточный парциальный мольный объем  $V^E_2$ . Зависимости  $V^E_2$  имеют минимум при суммарных концентрациях метанола и галогеналкана около 10 мол. %. При низких содержаниях воды в системе величины  $V^E_2$  положительны.

Зависимости избыточной вязкости  $\eta^E$  равновесных фаз от состава систем имеют вид, характерный для водных растворов неэлектролитов: наблюдается постепенное увеличение вязкости по мере движения вдоль границы расслоения от вершины воды, которое сменяется снижением вязкости при уменьшении количества водородных связей в системе [2].

Межфазное натяжение для двухфазных образцов тройных систем было измерено по методу вращающейся капли. Поведение межфазного натяжения сходно для систем с хлороформом и дихлорметаном. При низких концентрациях метанола наблюдается быстрое падение межфазного натяжения, обусловленное адсорбцией метанола на границе раздела фаз. При дальнейшем увеличении концентрации метанол работает как соразтворитель, увеличивая взаимную растворимость компонентов равновесных фаз, что приводит к исчезновению межфазной границы в критической точке.

Данные о межфазном натяжении были использованы для расчета адсорбции метанола на границе раздела вода/галогеналкан по уравнению Гиббса. Максимальное наблюдаемое значение адсорбции в случае системы с хлороформом составило  $\sim 3.8 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>, для системы с дихлорметаном  $\sim 3.5 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.

*Исследование выполнено за счет стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам № СП-4709.2022.1. Автор выражает благодарность доценту Новикову А. А. и доценту Семенову А. П.*

**Литература**

1. Saini R. K. et al. Advances in lipid extraction methods – a review // Int. J. Mol. Sci. 2021. Vol. 22 (24). P. 13643.
2. Jora M. Z., Cardoso M. V. C., Sabadini E. Correlation between viscosity, diffusion coefficient and spin-spin relaxation rate in <sup>1</sup>H NMR of water-alcohols solutions // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 238. P. 341–346.





## Влияние лютеина на устойчивость дисперсий твёрдых липидных наночастиц со стеариновой кислотой и парафином

*Лебедева А.Н., Калиниченко А.А., Широких А.Д.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии – ИФХ,*

*Кафедра наноматериалов и нанотехнологии, Москва, Россия*

*E-mail: [a.nik.lebedeva@gmail.com](mailto:a.nik.lebedeva@gmail.com)*

Лютеин – природный каротиноид, обеспечивающий защиту органов зрения от ультрафиолетового излучения и облегчающий протекание глазных заболеваний за счёт противовоспалительного действия и подавления окислительного стресса в тканях. Инкапсулирование в твёрдые липидные наночастицы (ТЛН) повышает биодоступность лютеина, ограниченную его липофильной природой [1, 2]. При этом лютеин может оказывать влияние на агрегативную и седиментационную устойчивость носителей лекарственных и биологически-активных соединений.

Дисперсии ТЛН с инкапсулированным лютеином получали методом температурной инверсии фаз. Биологически-активное соединение предварительно растворяли в расплавленной смеси парафина и стеариновой кислоты в различном соотношении. Дисперсионной средой выступал физиологический раствор (0,15 М NaCl). Для стабилизации систем применяли 12.5 об. % смеси неионогенных ПАВ (Tween 60 и Span 60).

Дисперсии ТЛН с парафином имели мономодальное распределение частиц по размерам. Средний размер частиц составлял  $80 \pm 5$  нм, который оставался неизменным на протяжении 30 сут. Инкапсулирование лютеина приводило к незначительному укрупнению частиц до  $90 \pm 10$  нм, которые увеличивались до  $160 \pm 10$  нм спустя 30 сут. Введение стеариновой кислоты в состав дисперсной фазы приводило к тому, что распределение по размерам ТЛН становилось бимодальным: присутствовали частицы до 40 нм и 250-300 нм, причем содержание последних не превышало 12 об. %. Размеры ТЛН с 25, 50 и 75 мас.% стеариновой кислоты в составе дисперсной фазы составляли  $40 \pm 5$ ,  $40 \pm 5$  и  $35 \pm 5$  нм, соответственно. Инкапсулирование лютеина приводило к уменьшению размеров частиц до  $30 \pm 10$  нм во всех рассмотренных дисперсиях ТЛН с комбинацией стеариновой кислоты и парафина. Дисперсии ТЛН со стеариновой кислотой имели средний размер частиц  $30 \pm 5$  нм. После инкапсулирования лютеина размер частиц уменьшался до  $25 \pm 5$  нм. Размеры частиц ТЛН со стеариновой кислотой оставались неизменными более 30 сут.

Все полученные дисперсии были седиментационно устойчивы более 30 сут.

Таким образом, инкапсулирование лютеина не приводило к существенному изменению размеров ТЛН со стеариновой кислотой и парафином. ТЛН со стеариновой кислотой и инкапсулированным лютеином сохраняли агрегативную и седиментационную устойчивость более 30 сут.

### Литература

1. Широких А.Д., Гурулева Ю.А., Маринец А.Е., Королева М.Ю. Липидные наночастицы для инкапсулирования и доставки лютеина // Коллоид. ж. 2023. Т. 85(5). С. 705-714.
2. Широких А.Д., Лебедева А.Н., Караськов А.С., Королёва М.Ю. Влияние состава липидных наночастиц на биодоступность астаксантина. Труды VI Междун. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике (IC CCPM). 2023. С. 87.



**Физико-химические и фотофизические свойства монослоев на основе дифильного бордипиррина и различных поверхностно-активных веществ****Макшанова А.О.<sup>1</sup>, Усольцев С.Д.<sup>2</sup>, Райтман О.А.<sup>1,3</sup>***Студент, 1 курс аспирантуры*<sup>1</sup>*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*<sup>2</sup>*ИГХТУ, Иваново, Россия*<sup>3</sup>*ИФХЭ РАН, Москва, Россия**E-mail: [annmakshanova@yandex.ru](mailto:annmakshanova@yandex.ru)*

Бор-фторидные комплексы дипиррина (BODIPY) являются перспективным классом люминофоров, представители которого, как правило, обладают высокими коэффициентами молекулярной экстинкции, значительными квантовыми выходами люминесценции, а также узкими максимумами поглощения и испускания с тонко настраиваемым положением. Фотофизические характеристики BODIPY зависят от параметров локального окружения молекулы, в результате чего с помощью структурной модификации можно добиваться чувствительности соединения к присутствию различных аналитов, полярности, pH окружения и многих других характеристик. В связи с этим основной целью настоящей работы является исследование поведения BODIPY C-10 (рис. 1) на границе раздела воздух/вода, а также изучение свойств монослоев этого соединения в индивидуальном состоянии и при смешивании с технологически и биологически релевантными ПАВ.

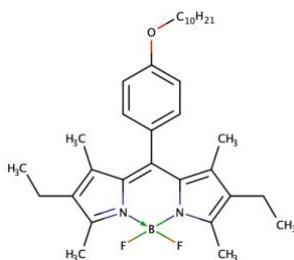


Рис. 1. Структурная формула исследуемого BODIPY C-10

Показано, что BODIPY C-10 не способен формировать истинные монослои на поверхности воды: в системе образуются агрегаты J-типа, ухудшающие фотофизические свойства люминофора. Использование различных ПАВ в качестве разбавителей позволяет сформировать на водных субфазах стабильные мономолекулярные пленки на основе бордипиррина. Изучено влияние состава матрицы из ПАВ на физико-химические и фотофизические характеристики смешанных монослоев. Выявлено, что различные сурфактанты в разной степени повышают устойчивость монослоя, а варьирование молекулярным соотношением BODIPY:ПАВ позволяет регулировать давление фазовых переходов и коллапса в двумерной системе.

Установлено, что введение ПАВ препятствуют агрегации люминофора в монослоях, что в свою очередь приводит к увеличению интенсивности флуоресценции пленок в несколько раз. Полученные результаты открывают широкие перспективы использования борфторидных комплексов дипиррина в качестве рабочих элементов наноразмерных светоизлучающих устройств, хемосенсорных систем, элементов фотопереклюателей и т.п.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2023-179).*

**Гидротермальный синтез углеродных наночастиц из различных углеводов**

*Меснянкина Е.А.<sup>1</sup>, Анурова С.О.<sup>2</sup>, Ремизова Е.А.<sup>2</sup>,  
Степанова В.А.<sup>2</sup>, Юхновец Ю.В.<sup>2</sup>, Заборова О.В.<sup>1</sup>*

*Студент, 4 курс специалитета*

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

*<sup>2</sup>Университетская гимназия (школа-интернат) Московского государственного  
университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: [kate\\_m1534@mail.ru](mailto:kate_m1534@mail.ru)*

Гидротермальный синтез (обработка водного раствора при температуре выше 100 °С и повышенном давлении) – известный метод получения углеродных частиц из различных органических прекурсоров. Образующиеся углеродные наночастицы находят различное применение. Ультрамалые наночастицы (размер до 10 нм) интересны флуоресцентными и сенсорными свойствами, более крупные (до 200 нм) частицы могут быть использованы как носители активных компонентов гетерогенных каталитических систем, а еще более грубодисперсные углеродные частицы – как функциональные сорбенты. Гидротермальный синтез из углеродного сырья сопровождается параллельным протеканием набора реакций гидролиза, конденсации и карбонизации, а его результат практически невозможно предсказать априорно, исходя из структуры прекурсора и условий процесса (температура, продолжительность, кислотность раствора и т.д.).

В данной работе мы провели скрининг различных прекурсоров для гидротермального синтеза, чтобы определить наиболее перспективные для дальнейшего изучения системы. Были использованы различные углеводы (как полимерные – целлюлоза, пектин и олигофруктоза, так и низкомолекулярные – трегалоза, сахароза, палатиноза, ксилоза, лактоза, и глюкоза), ациклические альдиты (ксилит, эритритол и маннит) и димер углевода и альдита (изомальт). За исключением природы прекурсора, синтеза проводили в идентичных условиях (температура 160 °С, продолжительность 8 ч, исходная концентрация органического вещества 10 мас.%).

Оказалось, что альдиты инертны в использованных условиях гидротермальной обработки. Низкомолекулярные углеводы после нагревания превращаются в интенсивно окрашенные продукты конденсации и карбонизации, содержащие значительное количество грубодисперсного осадка. Продукты, полученные из изомальта и полимерных углеводов, обладали менее интенсивной окраской, что указывает на менее глубокое протекание процессов конденсации. Тем не менее, заметное смещение рН реакционной смеси в кислую область, характерное для гидротермальных превращений углеводов в карбоксилированные продукты, говорит о том, что гидротермальным превращениям подвергаются все изученные субстраты кроме альдитов.

Анализ оптических свойств продуктов после очистки (диализ, центрифугирование и фильтрование) показал, что наибольший выход окрашенных продуктов наблюдается для сахарозы, глюкозы и лактозы. Однако интенсивность флуоресценции этих продуктов оказалась невысокой – по-видимости, из-за примеси сравнительно крупных поглощающих и/или рассеивающих свет частиц, не обладающих флуоресценцией. Сравнительно сильная флуоресценция наблюдалась для трегалозы, олигофруктозы и палатинозы. Самым интересным случаем является изомальт. Из-за сочетания в молекуле реакционноспособного углеводного фрагмента и инертной альдитной части, его гидротермальная обработка привела к слабо окрашенному раствору с сильной относительной флуоресценцией. Эта система выбрана для дальнейшего изучения влияния условий обработки на свойства продукта.

*Работа выполнена в рамках проектной деятельности гимназии МГУ и финансово поддержана по государственному заданию научно-исследовательских работ (№ ЦИТИС: 121031300084-1).*





**Исследование сорбционных свойств сорбента на основе субмикронного каолина по отношению к ионам Gd(III) и оптимизация условий его сорбции методом математического моделирования**

**Москова А.В.<sup>1</sup>, Ильясова Р.Р.<sup>2</sup>**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*<sup>1</sup>Уфимский университет науки и технологий,  
физико-технический институт, Уфа, Россия*

*<sup>2</sup>Уфимский университет науки и технологий,  
институт химии и защиты в чрезвычайных ситуациях, Уфа, Россия*

*E-mail: [moskova\\_alesya@mail.ru](mailto:moskova_alesya@mail.ru)*

Благодаря своим уникальным свойствам редкоземельные металлы, включая Gd(III), являются необходимыми материалами для развития высокотехнологичных отраслей промышленности. Существует два источника получения редкоземельных металлов: их добыча из полиметаллических руд и переработка промышленных отходов. В связи с этим, особо актуальна проблема создания новых методов получения редкоземельных металлов, направленных на максимально полное использование источников получения металлов данной группы. Сорбция занимает особое место в технологии извлечения ионов металлов из промышленных сточных вод. Однако использование существующих сорбентов часто не эффективно и требует высоких энергозатрат. Таким образом, перспективной задачей является разработка способа извлечения редкоземельных металлов из сточных вод с применением новых современных сорбентов на основе природных материалов [1, 2].

Настоящая работа посвящена разработке способа сорбционного извлечения Gd(III) частицами каолина, экологически безопасного и недорогого материала субмикронного размера из модельных смесей.

Для исследования сорбционных свойств исходный каолин механически измельчен с помощью ударно-центробежной мельницы. Размер частиц диспергированного каолина составил 1–5 мкм с максимумом 3 мкм (размер частиц измерен с помощью лазерного анализатора частиц SALD – 7101 Shimadzu).

Экспериментально установлены оптимальные условия сорбции Gd(III) частицами диспергированного каолина: pH 5, температура 20 °С, время установления сорбционного равновесия 60 мин., соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли 1:100 г/мл. При этом степень извлечения Gd(III) составила 89 % при концентрации ионов  $10^{-3}$  моль/л. Степень извлечения ионов Gd(III) частицами субмикронного каолина увеличилась примерно в 2–4 раза по сравнению с извлечением исходным каолином.

Реализованы прогностические зависимости для сорбционных свойств субмикронного каолина по отношению к ионам Gd(III) на базе программной системы GNU Octave. Прогностические зависимости подтверждаются экспериментальными данными.

Приведена математическая модель процесса сорбции, рассчитанная на базе программного обеспечения OpenFOAM. Максимальная концентрация ионов наблюдается на поверхности сорбента. Ионы Gd(III) сорбированы субмикронным каолином. Результатом сорбции является очищенная вода и порошкообразные отходы каолина.

Программная система GNU Octave и интегрируемая платформа OpenFOAM могут применяться для моделирования физико-химических процессов, а также для решения прикладных задач в отраслях промышленности, где необходима очистка сточных вод до высокой степени чистоты с помощью современных материалов и методов.

### **Литература**

1. Левит Р.Л., Кудрявцева В.А. Сорбция ионов меди наноразмерным галлуазитом и микродисперсным каолином // Региональная экология. 2016. №. 2. С. 52-59.
2. Ильясова Р.Р., Камалова А.Ф. Сорбционные свойства высокодисперсного каолина по отношению к ионам лантана (III) // Проблемы методологии и опыт практического применения. 2022. С. 149.





**Формирование рН-чувствительной оболочки из наночастиц SiO<sub>2</sub> и ПАВ  
на каплях дисперсной фазы в эмульсиях Пикеринга  
Паламарчук Н.П., Паламарчук К.В., Кулебякина А.И.**

*Аспирант, 1 года обучения*

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

*E-mail: [nat\\_pal1239@mail.ru](mailto:nat_pal1239@mail.ru)*

На сегодняшний день существует потребность в инкапсулировании огромного спектра маслорастворимых веществ, таких как жирорастворимые витамины и противоопухолевые препараты. Однако диффузия маслорастворимого лекарственного вещества протекает через оболочку капсулы достаточно медленно, что впоследствии может привести к низкой эффективности препарата и отсутствию терапевтического эффекта. Таким образом, необходим механизм высвобождения липофильных активных веществ из микрокапсул, который повысит биодоступность лекарственного препарата.

Перспективными системами для рН-чувствительных носителей являются эмульсии Пикеринга [1]. Использование частиц с различными физико-химическими свойствами, а также возможность их модификации поверхностно-активными веществами (ПАВ), позволит сформировать оболочку капсулы, чувствительной к кислотности среды.

Для формирования оболочки капсул были использованы коммерчески доступные наночастицы кремнезема Ludox SM, а также ПАВ различной природы: неионогенное – полисорбат-80, ионогенные – цетилтриметиламмония бромид, додецилсульфат натрия и амфотерный – кокаמידопропил бетаин. Самоорганизация наночастиц кремнезема происходила на каплях вазелинового масла в прямой эмульсии. Предварительно смешав масло и золь модифицированных наночастиц кремнезема полученную систему эмульгировали с помощью механического или ультразвукового гомогенизатора. Путем центрифугирования определялось формирование устойчивой оболочки по наличию или отсутствию выделения масла, далее исследовалась кинетика высвобождения из капсул модельного красителя Судан-1 в зависимости от рН дисперсионной среды.

Для модификации поверхности наночастиц SiO<sub>2</sub> и формирования рН-чувствительных капсул была определена оптимальная концентрация ПАВ 0.33 мас. %. В ходе работы было выявлено, что рН-чувствительная оболочка формируется частицами модифицированными амфотерным или неионогенным ПАВ. Использование ультразвуковой кавитации позволило снизить средний размер капсул до 2 мкм. Таким образом, удалось получить устойчивую в кислой среде оболочку из модифицированных наночастиц SiO<sub>2</sub>, тогда как в слабощелочной и щелочной среде происходило высвобождение масляного раствора красителя из капсул.

*Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» № ИП4.3.*

#### **Литература**

1. Pickering S.U. Emulsions // J. Chem. Soc. 1907. Vol. 91. P. 2001–2021.





## Повышение эффективности седиментационного извлечения ионов тяжелых металлов в составе многокомпонентной системы из растворов электролитов различной природы и концентрации

Плиско Д.И., Беляев А.А., Малькова Ю.О.

Студент, 3 курс бакалавриата

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

E-mail: [dplisko2002@gmail.com](mailto:dplisko2002@gmail.com)

Изучено влияние физико-химических свойств растворов электролитов на степень извлечения ионов тяжелых металлов в составе многокомпонентной системы из растворов электролитов методами седиментации в присутствии электролитов различной природы и концентрации. Исследования проводились в растворах, содержащих ионы Fe(III), Ni(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) с добавками электролитов NaCl, NaNO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $C_{\Sigma \text{эл}} = 10$  г/л, 100 г/л и 200 г/л) при pH 9.8–10.1 [1].

Процесс седиментационного извлечения малорастворимых соединений металлов ( $C_{\Sigma \text{Me}} = 100$  мг/л и 1 г/л) проводили в лабораторной установке для изучения процесса седиментации ( $V = 0.7$  л). Измерение мутности проводили на портативном измерителе мутности HANNA HI98703-02.

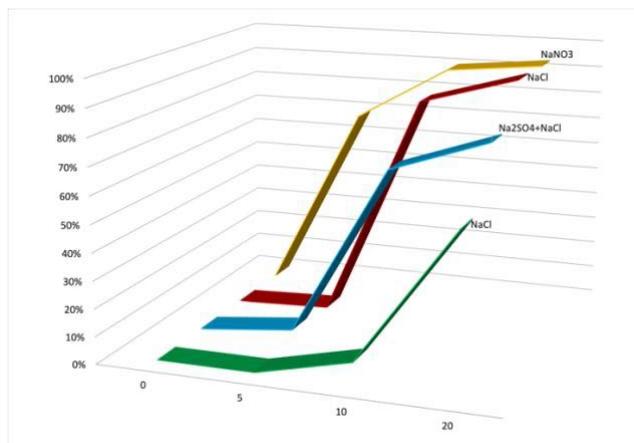


Рис. 1. Зависимость степени извлечения в составе многокомпонентной системы ( $C_{\Sigma \text{Me}} = 100$  мг/л) от времени проведения седиментации с электролитами различной природы ( $C_{\Sigma \text{эл}} = 100$  г/л)

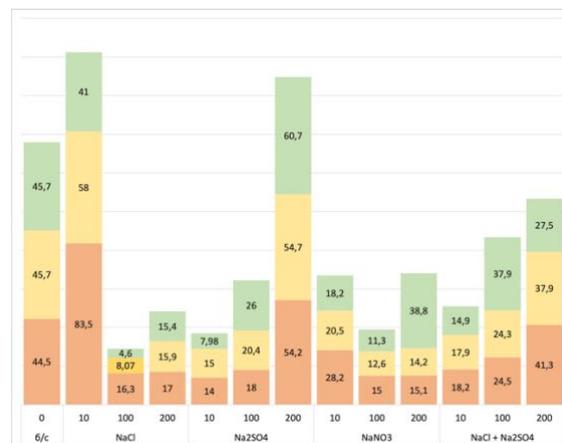


Рис. 2. Изменение мутности малорастворимых соединений в составе многокомпонентной системы ( $C_{\Sigma \text{Me}} = 1$  г/л) с изменением концентрации и природы электролитов

Установлено, что при меньшей концентрации солевого фона и меньшей концентрации ионов тяжелых металлов степень извлечения оказывается большей чем при других значениях. Установлено, что наименее благоприятным солевым фоном является Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Установлено, что скорость процесса седиментации заметно быстрее при концентрации солей  $C_{\Sigma \text{Me}} = 100$  мг/л.

### Литература

1. Brodskiy V., Kolesnikov V., Malkova Yu., Gaydukova A. The effect of high-molecular compounds nature on the electroflotation removal of the metal compounds from electrolyte solutions // Sep. Purif. Technol. 2021. Vol. 279. P. 119689.





## Гидрофобизированные производные хитозана для стабилизации границы раздела фаз прямых эмульсий

Попырина Т.Н.<sup>1,2</sup>, Емельянов К.В.<sup>2</sup>

Младший научный сотрудник

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)  
МАИ-НИУ, Москва, Россия

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

Эмульсии прямого типа представляют собой дисперсные системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых диспергирована в другой в виде микроскопических капель. Несмотря на легкость в получении подобных эмульсий, они являются термодинамически нестабильными и подвержены разрушению. Важной задачей при получении эмульсий является их стабилизация путем добавления эмульгаторов, которые используются для снижения межфазного натяжения и образования вязкоупругого защитного слоя, препятствующего коалесценции дисперсной фазы внутри водной дисперсионной среды. Для стабилизации эмульсий можно использовать амфифильные вещества, молекулы которых имеют в своём составе, как полярную (гидрофильную) часть, так и неполярную (гидрофобную) часть. Хитозан – линейный полисахарид, химическая структура которого может быть модифицирована путем введения гидрофобных фрагментов, что позволяет регулировать амфифильные свойства хитозана и использовать его в качестве эмульгатора для стабилизации эмульсий.

Целью настоящей работы являлась оценка эффективности использования гидрофобизированных производных хитозана для стабилизации границы раздела фаз прямых эмульсий. В работе использовали хитозаны различной молекулярной массы, а также их гидрофобизированные производные, синтезированные в ИСПМ РАН [1, 2]. Прямые эмульсии были получены при помощи добавления подсолнечного масла к 1 % растворам полимеров в 2 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в соотношении 1:10 с последующим перемешиванием фаз на магнитной мешалке в течение 5 минут. Оценку эффективности использования гидрофобизированных производных в сравнении с образцами немодифицированного хитозана для стабилизации границы раздела фаз прямых эмульсий производили при помощи исследования полученных образцов на оптическом микроскопе с последующим определением среднего размера капель дисперсной фазы, а также исследованием устойчивости эмульсий к разрушению во времени. В ходе анализа полученных при помощи оптической микроскопии микрофотографий установлено, что использование всех выбранных полимеров ведет к образованию эмульсий смешанного типа (масло/вода и вода/масло/вода) средний размер капель масла которых был меньше при использовании для стабилизации границы раздела фаз масло/вода гидрофобизированных производных хитозана. В ходе исследования устойчивости полученных эмульсий к разрушению во времени у всех образцов выявлены процессы флокуляции капель масла с последующим расслоением фаз эмульсий, протекающие медленнее в случае образцов, стабилизированных производными. Таким образом, установлено, что использование гидрофобизированных производных хитозана для стабилизации границы раздела фаз прямых эмульсий более эффективно по сравнению с использованием образцов немодифицированного хитозана и ведет к росту устойчивости эмульсий.

### Литература

1. Akopova T.A., Demina T.S., Khavpachev M.A., et al. Hydrophobic modification of chitosan via reactive solvent-free extrusion // *Polymers*. 2021. Vol. 13 (16). P. 2807.
2. Demina T.S., Kuryanova A.S., Aksenova N.A., et al. Chitosan-g-oligo/polylactide copolymer non-woven fibrous mats containing protein: from solid-state synthesis to electrospinning// *RSC Adv*. 2019. Vol. 9. P. 37652–37659.



## Изучение кинетики адсорбции полиэтиленimina на полиэтилентерефталатной трековой мембране

Рассахатская Д.А.<sup>1</sup>, Фадейкина И.Н.<sup>1,2</sup>, Андреев Е.В.<sup>2</sup>

Студент, 3 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

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

В настоящее время полиэтилентерефталатные (ПЭТФ) трековые мембраны (ТМ) находят все более широкое применение в различных областях. Для эффективного использования и регулирования свойств ТМ модифицируют различными полимерами, в том числе полиэтиленимином (ПЭИ), который позволяет перезарядить и гидрофилизировать поверхность ТМ.

Основной целью эксперимента являлся подбор условия модификации ПЭИ для эффективной посадки на поверхность ТМ.

При выполнении эксперимента использовались ПЭТФ ТМ ( $d = 0.3$  мкм,  $l = 19$  мкм, плотность пор  $2.7 \cdot 10^8$ ), произведенные в Объединенном институте ядерных исследований (рис. 1) [1]. Модификация проводилась путем обработки образцов ТМ водным раствором разветвленного ПЭИ (60 кДа,  $\omega = 0.01$  %) [2].

В ходе эксперимента образцы ТМ одинаковой площади были погружены в 10 мл раствора ПЭИ. С интервалом времени от 1 до 30 минут образцы ТМ извлекались, а растворы исследовались спектрофотометрически для установления остаточной концентрации ПЭИ. Была рассчитана величина адсорбции ПЭИ на поверхности ТМ и построена кинетическая кривая (рис. 1).

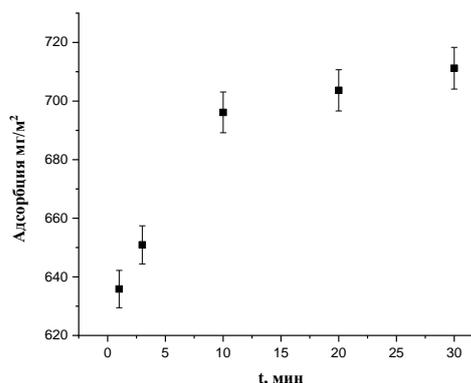
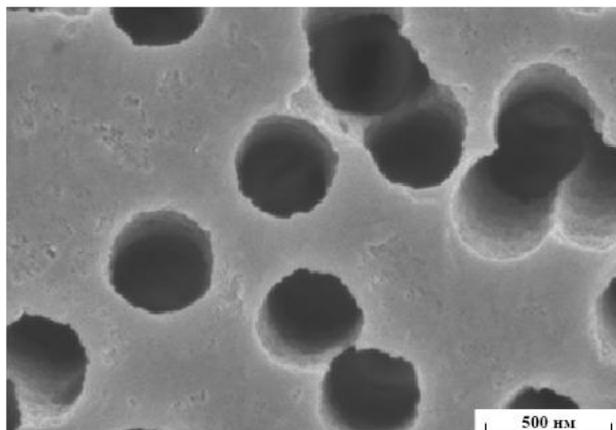


Рис. 1. Микрофотография ПЭТФ ТМ, полученная на растровом электронном микроскопе (слева) и кинетическая кривая адсорбции ПЭИ на ТМ (справа)

По полученному графику видно, что после 10 минут обработки ТМ раствором ПЭИ изменение величины адсорбции укладывается в пределы погрешности, и этого времени оказывается достаточно для эффективной модификации ТМ.

### Литература

1. Apel P.Y., Track-Etching // Encyclopedia of Membrane Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2013, p. 1–25.
2. Fadeikina I. N. et al. Electric Discharge Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticle Solutions Using Various Modifiers for Immobilization on the Surface of Track-Etched Membranes // Inorg. Mater, 2023, Vol. 59 (3). P. 349–360.



## Использование модели бимолекулярной адсорбции для описания свойств солей модифицированных гуминовых кислот

*Рогатко М.И.*

*Младший научный сотрудник*

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко, Донецк, Россия*

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

Гуминовые кислоты – это сложные природные биополимеры, характерной особенностью которых является наличие большого количества функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, метоксильных, хиноидных), что обуславливает их необычайно высокую способность вступать в химические реакции, участвовать в окислительно-восстановительных и сорбционных процессах, что делает возможным их использование в качестве эффективных и дешевых ПАВ, антикоррозионных агентов, редокс-полимеров, сорбентов [1]. Одним из перспективных направлений является разработка механохимических методов структурного модифицирования гуминовых кислот путем введения в состав их макромолекул новых функциональных фрагментов.

Целью работы было проведение твердофазной реакции этоксилирования и аминирования гуминовых кислот с полиэтиленгликолем (ПЭГ–6000) и аминирующими реагентами (мочевина, гидроперит, циангуанидин) механохимическим способом, исследование продуктов реакции методами динамической тензиометрии, дилатационной реологии (PAT-2P (SINTERFACE Technologies, Germany)). Для описания свойств поверхностных слоев растворов солей модифицированных гуминовых кислот использовали модель бимолекулярной адсорбции, разработанную для характеристики адсорбционных свойств растворов белков. Модель учитывает возможность существования макромолекул в  $n$  состояниях с различной молярной площадью (от  $\omega_{\min}$  до  $\omega_{\max}$ ) и их способность к агрегации в адсорбционных слоях. Рассчитанные теоретические параметры с помощью программы ProteinG [2] приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры модели полимолекулярной адсорбции для натриевых солей гуминовых кислот

Образец	$\omega \cdot 10^5$ м <sup>2</sup> /моль	$\omega_{\min} \cdot 10^6$ м <sup>2</sup> /моль	$\omega_{\max} \cdot 10^6$ м <sup>2</sup> /моль	$\omega_{\max}/\omega_{\min}$	$n$
ГН <sub>исх</sub>	3.0	2.5	10	4.0	26
ГНГК+ПЭГ-6000	5.0	4.0	10	2.5	13
ГНГК + мочеви́на	6.76	3.94	10	2.45	17
ГНГК+ циангуанидин	5.43	5.44	10	1.86	10
ГНГК+ПЭГ-6000+мочевина	5.57	2.9	28	9.6	46
ГНГК+ПЭГ-6000 +циангуанидин	5.91	4.89	40	8.17	60

Согласно расчётам, вероятное количество состояний  $n$ , рассчитанное по модели бимолекулярной адсорбции, которое могут принимать макромолекулы солей этоксиаминогуминовых кислот в поверхностном слое, больше, чем для образцов ГН<sub>исх</sub> и для двухфункциональных гуматов натрия, что характерно для гибкоцепных белковых макромолекул, которые способны существенно изменять молярную площадь на межфазных границах. Кроме того, величины  $\omega_{\max}/\omega_{\min}$  для солей этоксиаминогуминовых кислот, находятся в диапазоне, близком к величине, характерной для гибкоцепного  $\beta$ -казеина ( $\omega_{\max}/\omega_{\min} = 10$ ) [3].

### Литература

1. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Ермакова Е.И. // СПб.: Изд во С.-Петерб. ун-та. 2004.
2. Программа «ProteinG». URL: <http://www.thomascat.info/Scientific/adso/adso.htm> (дата обращения: 14.02.2024).
3. Lucassen-Reynders E.H., Fainerman V.B., Miller R. Surface Dilational Modulus or Gibbs' Elasticity of Protein Adsorption Layers // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 9173–9176.





## Синтез и эксплуатационные свойства цинкового поглотителя с заданным форм-фактором

Сальникова Н.В., Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Е.П.

Студент, 1 курс магистратуры

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: [nata\\_salnikova@list.ru](mailto:nata_salnikova@list.ru)

Одной из важнейших проблем при переработке углеводородов является очистка их от соединений серы [1]. Для решения данной задачи используют различные хемосорбенты. Наиболее часто используемым является оксид цинка. В промышленности оксид цинка используется в виде гранулята, однако на российском рынке отсутствуют предприятия, выпускающие его с необходимым форм-фактором. Основной проблемой при производстве гранулята из оксида цинка являются прочностные характеристики недостаточные для протекания процесса.

В этой связи весьма актуальной задачей является разработка методики получения гранулированного ZnO в виде гранулята, а также изучение его текстурных и эксплуатационных свойств. Существуют различные способы решения поставленной задачи. Одним из них является введение в состав хемосорбента различных добавок.

В данной работе в качестве подобных добавок использовали гидроксиды щелочных металлов и  $\text{NaHCO}_3$ . В систему данные добавки вносили на стадии формования. В качестве исходного сырья использовали оксид цинка с площадью поверхности порядка  $47 \text{ м}^2/\text{г}$ . После стадии формования следовали стадии предварительной сушки и дальнейшего прокаливания. Внесение в систему различного количества добавок позволяло получить гранулы с различной прочностью. Наилучшим результатом обладала добавка  $\text{NaHCO}_3$  (таблица 1). Гранулят, содержащий в своем составе гидроксиды калия и лития также обладал повышенной прочностью (10-55 Н), однако для промышленного применения необходима более высокая прочность.

Таблица 1. Прочностные характеристики исследуемого хемосорбента

Количество введенного $\text{NaHCO}_3$ , масс. %	Прочность гранул, Н
50	$223,5 \pm 13,1$
20	$151,3 \pm 10,2$
10	$177,5 \pm 10,5$
5	$140,9 \pm 10,1$
2	$144,6 \pm 10,1$

В результате проведенного исследования было выявлено, что оптимальное содержание добавки гидрокарбоната натрия составляет 2 масс. %, поскольку внесение большего количества добавки не давало ощутимых результатов, либо снижало содержание основного активного компонента. Полученные образцы хемосорбента обладают высокой прочностью и достаточной площадью удельной поверхности для использования в промышленности.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2024.

### Литература

1. Синтез и свойства каталитических хемосорбентов на основе оксида цинка с добавками переходных металлов / А. В. Афинеевский, Д. А. Прозоров, Д. В. Смирнов [и др.] // Росс. хим. журнал. 2022. Т. 66. № 4. С. 55–62. DOI: 10.6060/rcj.2022664.8.



**Комплексообразование дифильного спироиндолинонафтоксазина  
с тяжелыми и переходными металлами**Сафонова Е.А.<sup>1</sup>, Любимов А.В.<sup>2</sup>, Зайченко Н.Л.<sup>2</sup>, Спицын Н.Ю.<sup>1</sup>, Райтман О.А.<sup>1,3</sup>

Аспирант, 3 год обучения

<sup>1</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия<sup>2</sup>ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия<sup>3</sup>ИФХЭ РАН, Москва, РоссияE-mail: [ekatrinsaf@gmail.ru](mailto:ekatrinsaf@gmail.ru)

Хемосенсорные методы обнаружения катионов тяжелых металлов являются наиболее распространенными способами их детектирования. Особый интерес вызывают методы, основанные на изменении поглощения света, сопровождающемся изменением цвета, поскольку такой метод относительно чувствителен, дает ответ в режиме реального времени и сигнал легко обнаруживается либо глазом, либо широко доступными спектрофотометрами. Спиропираны и их производные спирооксазины являются перспективными соединениями для разработки чувствительных элементов хемосенсоров, так как они могут вступать в реакции комплексообразования с ионами некоторых металлов, сопровождающиеся изменением физико-химических свойств этих фотохромов, а селективность по отношению к различным катионам можно регулировать введением заместителей в различные положения молекулы. С развитием ультратонких сенсорных устройств, монослои на основе фотохромных материалов, способных селективно связывать катионы металлов, привлекают к себе все большее внимание в качестве строительных блоков для чувствительных элементов этих систем.

Было изучено влияние заместителей на комплексообразующие свойства дифильных спиронафтоксазинов и определен наиболее перспективный представитель данного класса, а именно 3,3-диметил-1-октадецил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазин]-9'-ол (SNO-18). Для рассматриваемого соединения определены ионы, дающие селективный отклик.

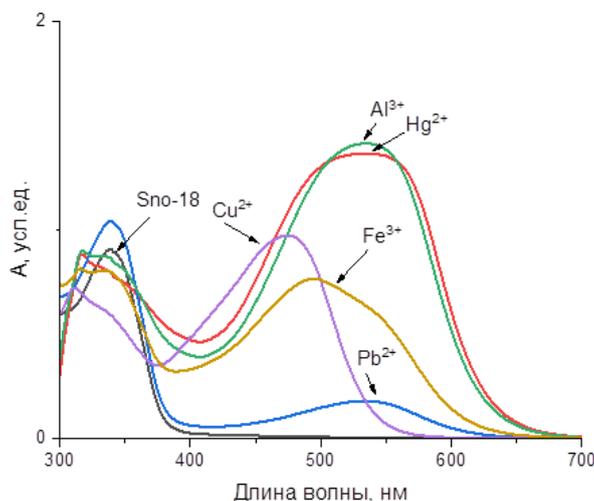


Рис. 1 Спектры поглощения чистого спиронафтоксазина и SNO-18 в присутствии ионов металлов

Взаимодействие SNO-18 с  $Al^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Pb^{2+}$  приводит к появлению полосы поглощения, характерной для мероцианиновой формы этого соединения. Введение в систему других щелочных, щелочноземельных, переходных и тяжелых металлов не приводит к заметному изменению спектра поглощения фотохрома. Продемонстрирована высокая чувствительность отклика SNO-18 на присутствие данных ионов. Изучена кинетика фотохромных превращений под действием УФ облучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2023-179).

**Исследование фотохромных и сольватохромных свойств производных SP1****Спицын Н.Ю.<sup>1</sup>, Гарин С.П.<sup>1</sup>, Райтман О.А.<sup>1,2</sup> Сафонова Е.А.<sup>1</sup>***Аспирант, 3 год обучения*<sup>1</sup>*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина,  
Москва, Россия**E-mail: [spitsyn.n.i@mict.ru](mailto:spitsyn.n.i@mict.ru)*

Одной из актуальных задач супрамолекулярной химии является разработка оптически-переключаемых наноразмерных систем на основе фотохромных материалов. В этой связи перспективным классом органических фотохромов являются спиропираны, способные обратимо менять цвет, а также фотофизические, фотоэлектрические и химические свойства под действием электромагнитного излучения [1]. Интенсивное изучение таких соединений обусловлено, в частности, перспективностью их применения в молекулярной фотовольтаике, сенсорике, электронике и т.д. В настоящей работе представлены результаты исследования фотохромных, фотофизических и кинетических свойств производных 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидро Spiro [хромен-2,2'-индола] в ацетонитриле, хлороформе и ацетоне. Для изучения фотохромных свойств производных длинноцепочечного спиропирана, модифицированных по индолиновому кольцу и по хроменовой части, были записаны спектры поглощения их закрытых и открытых форм в различных растворителях [2]. При облучении исходного спиропирана в ацетонитриле УФ-светом ( $\lambda = 365$  нм) в спектре поглощения появляется новая полоса в области 562 нм, характерная для мероцианиновой формы данного соединения. Модификация этой молекулы метильной группой по индолиновой части спиропирана не влияет на максимум поглощения, в то время как нитро-группа и добавление брома смещает полосу в 597 и 570 нм. Для других растворителей данная закономерность сохраняется.

Выявлено, что все представленные в работе соединения обладают отрицательным сольватохромизмом, заключающимся в гипсохромном сдвиге максимума поглощения мероцианиновой формы при увеличении полярности растворителя. С помощью флуоресцентной спектроскопии изучены фотофизические свойства представленных соединений и рассчитаны квантовые выходы. Все фотохромы обладают интенсивной флуоресценцией в области 610–640 нм. Для определения кинетических характеристик фотохимических процессов, протекающих при облучении раствора УФ-светом и в результате темновой релаксации, проведен анализ временных зависимостей интенсивности поглощения «открытых» форм соединений после прекращения облучения. Так переход молекулы в закрытую форму для SP1 в ацетонитриле довольно длительный ( $t_{1/2} = 320$  с), модификация метильной группой данной молекулы увеличивает этот параметр до 2600 с, в то время как введение брома сокращает период полупревращения до 130 с, а нитрогруппа – до 20 с.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2023-179)*

**Литература**

1. Барачевский В.А. Фотохромизм и его применение // М.: Химия. 1977. С. 280.
2. Минкин В.И. Фотоконтролируемые молекулярные переключатели на основе бистабильных спироциклических органических и координационных соединений. // Усп. хим. 2013. Т. 82 (№ 1). С. 1–26.



**Активный транспорт редкоземельных элементов липофильными алкил[(N-алкил-N,N-диоктиламмонио)метил]фосфонатами**

**Султанова Д.Р., Давлетишина Н.В., Давлетишин Р.Р.**

*Студент, 2 курс магистратуры*

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

*E-mail: [Diana.Sultanova.02@yandex.ru](mailto:Diana.Sultanova.02@yandex.ru)*

В настоящее время редкоземельные элементы (РЗЭ) широко используются в различных областях промышленности: электроника, зеленые технологии, металлургия и медицина. [1]. Спрос и высокие требования «зеленой» химии приводит к необходимости разработки новых эффективных методик их выделения как из природных источников, так и из вторичных ресурсов. Мембранная экстракция представляет собой выгодную альтернативу жидкостной экстракции благодаря таким характеристикам как высокая эффективность, экологичность и экономическая рентабельность.

В данной работе изучен активный мембранный транспорт ионов РЗЭ из растворов, содержащих ионы La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Ho(III) и Er(III) по механизму симпорта. В качестве переносчиков были использованы соединения **1–3**, в качестве реагента сравнения выбран промышленный экстрагент – триоктилфосфиноксид **4** (рис. 1).

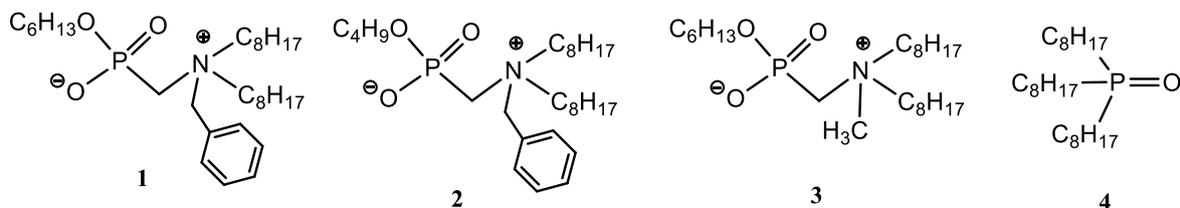


Рис. 1. Структурные формулы переносчиков **1–4**

Результаты экспериментов представлены в виде величины проницаемости РЗЭ по выбранному металлу и приведены в таблице 1.

Таблица 1. Проницаемость Р<sub>М</sub> для ионов редкоземельных металлов, С<sub>ме</sub> = 0.1 М

	Р <sub>РЗЭ</sub> · 10 <sup>6</sup> м/с									
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er
<b>1</b>	6.3	7.6	7.0	10.6	13.5	9.6	8.0	9.2	5.2	9.2
<b>2</b>	4.1	6.9	5.3	5.8	5.6	3.0	6.0	4.6	7.2	5.0
<b>3</b>	6.0	7.2	8.7	9.0	10.3	7.5	7.7	8.3	3.9	6.3
<b>4</b>	3.0	2.8	3.3	4.9	7.0	4.1	4.3	4.0	4.3	2.8

Установлено, что значения проницаемостей по ионам РЗЭ сравнимы или превышают соответствующие значения для промышленного экстрагента **4**, что свидетельствует о перспективности дальнейшего изучения данных соединений в качестве экстрагентов для разделения и концентрирования ионов РЗЭ.

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

**Литература**

1. Bashiri, A. Rare earth elements recovery using selective membranes via extraction and rejection // Membranes. 2022. Vol. 12 (1). P. 80.

## Влияние полимерных реагентов на структурно-механические свойства сапониновой суспензии

**Торопчина М.А.**

Аспирант, 2 год обучения

Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,  
факультет переработки минерального сырья, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [toropchina\\_maria@bk.ru](mailto:toropchina_maria@bk.ru)

Целью исследования является подбор полимерного реагента для придания сапониновой суспензии структурно-механических свойств, соответствующих требованиям к буровым растворам. Актуальность работы обусловлена необходимостью утилизации глинистого шлама обогатительного предприятия, так как результаты исследований могут быть использованы при создании технологии комплексной переработки сапонинового шлама с получением глинистого сырья для буровых растворов [1].

Минеральный состав определен методом рентгеноструктурного анализа. Основные минералы, присутствующие в составе глины: сапонит, каолинит, доломит, серпентин, бейделлит. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показали, что основными оксидами в составе глинистого сырья являются  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgO}$ .

Для повышения вязкости сапониновой суспензии (85 г/л) были использованы полимеры, наиболее широко распространенные в практике изготовления буровых растворов для нефтегазового сервиса, - полиакриламид (ПАА) и полианионная целлюлоза (ПАЦ).

Адсорбция ПАА происходит на поверхности глинистых частиц, в результате чего полимерная цепь связывает частицы друг с другом под действием сил Ван-дер-Ваальса или в результате образования водородных связей. При этом частицы сапонита флокулируют и суспензия теряет седиментационную устойчивость уже при малых концентрациях ПАА (0.01–0.1 г/л).

Адсорбция ПАЦ на глинистых частицах происходит за счет того, что гидроксильные и карбоксилатные группы в её молекулярной цепи образуют водородные связи с кислородом или координационные связи с кислотами Льюиса на поверхности частиц (рис. 1) [2].



Рис. 1 Взаимодействие ПАЦ с поверхностью глинистых частиц

Гидратация карбоксилат-ионов утолщает гидратный слой на поверхности частиц глины, предотвращая их агрегацию в крупные агломераты. Глинистые частицы присоединяются к участкам полимерной цепи, формируя структуру по всему объему системы. Чем выше степень замещения ПАЦ, тем более однороден гидратный слой на поверхности частиц глины и выше эффективность снижения фильтрационных потерь. Следовательно, для получения буровых растворов с сапониновой глиной в качестве структурообразующего агента более целесообразно использование ПАЦ, чем ПАА.

### Литература

- Облицов А. Ю., Рогалев В. А. Перспективные направления утилизации отходов обогащения алмазоносной породы месторождения имени М.В. Ломоносова // Записки Горного института. 2012. Т. 195. С. 163-167.
- Зубкова О. С., Торопчина М. А., Панкратьева К. А. Исследования сорбционных способностей сапонинового глинистого минерала по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2023. №. 1 (217). С. 49–56.

## Гидрогели на основе сополимеров лактида и этиленгликоля

Фомина Ю.С., Загоскин Ю.Д.

Аспирант, 2 год обучения

ФГБУ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
Москва, Россия

E-mail: [ledy\\_uylia-98@mail.ru](mailto:ledy_uylia-98@mail.ru)

В настоящее время создание биосовместимых имплантатов временного действия востребовано в связи с развитием малоинвазивных способов проведения операций. Такие материалы не вызывают иммунный ответ организма, выполняют свои функции заданное время, а продукты их разложения выводятся из организма естественным путем. Данного рода имплантатами могут быть гидрогели – мягкие и эластичные системы схожие с нативными тканями организма, состоящие, как правило, из трехмерной сетки высокомолекулярного соединения и воды. Данные материалы перспективны в области регенеративной медицины, тканевой инженерии, а также адресной доставки лекарств. Установление взаимосвязи структура-свойство для исследуемых систем и понимание их строения на нано-масштабном уровне позволит «настраивать» физико-механические характеристики в соответствии с предполагаемым применением материалов за счет направленного изменения состава, конфигурации и степени кристалличности высокомолекулярного соединения, а также за счет модификации методик получения гидрогелей.

В работе была синтезирована серия тройных блок-сополимеров лактида и этиленгликоля в растворе толуола при температуре 130 °С в присутствии 2-этилгексаноата олова(II) в качестве катализатора. Варьировали соотношение гидрофильного и гидрофобного блоков (1.5:1, 1:1, 0.5:1) и конфигурацию PLA-блока, используя различные стереоизомеры лактида (L-лактид, D-лактид, D,L-лактид). На основе синтезированных блок-сополимеров были получены гидрогелевые материалы методом ухудшения качества растворителя для гидрофобного блока. Сополимеры растворяли в хорошем для обоих блоков растворителе (1,4-диоксан), а затем заменяли на дистиллированную воду. Вследствие этого происходит агрегация гидрофобных блоков (PLA) с образованием гидрогелевой сетки за счет проходных цепей полиэтиленгликоля (рис. 1).

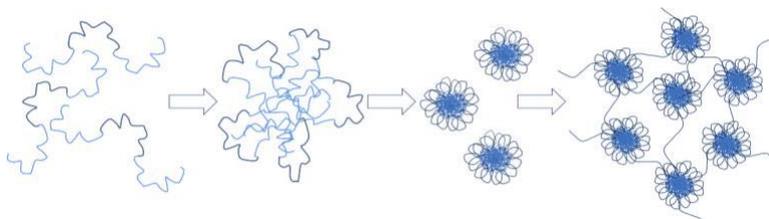


Рис. 1. Процесс самоорганизации тройных блок-сополимеров лактида и этиленгликоля

Полученные гидрогелевые материалы исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния для установления наноструктуры материала и методом механического анализа для определения модуля упругости. На основе кривых рентгеновского рассеяния были рассчитаны межплоскостные расстояния между рассеивающими центрами полимерной сетки. С уменьшением длины гидрофобного блока, уменьшаются межплоскостные расстояния, что свидетельствует об уменьшении размеров агрегатов и увеличении их числа в процессе самоорганизации полимерных цепей. Установлено, что кристалличность гидрофобного блока существенно влияет на физико-механические характеристики гидрогелей. С увеличением длины гидрофобного блока и степени кристалличности сополимера возрастает модуль упругости, для некоторых образцов значения составляют свыше 100 кПа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Госзадания НИЦ «Курчатовский институт».



**Исследование изменения морфологии червеобразных мицелл в водном растворе цвиттерионного ПАВ (олеил амидопропил бетаин) и неионогенного со-ПАВ (олеил амидопропил амин)**

*Хао У., Молчанов В.С., Филиппова О.Е.*

*МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: [Theohao51@gmail.com](mailto:Theohao51@gmail.com)*

В последние десятилетия одним из предметов активных научных исследований являются вязкоупругие растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Молекулы ПАВ являются амфифильными и при концентрациях выше критической концентрация мицеллообразования образуют различные по структуре агрегаты, среди которых можно выделить червеобразные мицеллы. Подобные длинные объекты образуют плотную сетку зацеплений, что придает вязкоупругие свойства раствору. Так как взаимодействие между молекулами ПАВ в мицелле является нековалентным, формирование мицелл можно контролировать путем добавления со-ПАВ. Благодаря уникальным вязкоупругим свойствам растворы ПАВ широко используются в нефтяной промышленности, медицине, бытовой химии и т. д.

В работе исследована смешанная система ПАВ на основе цвиттерионного ПАВ ОАПБ (олеил амидопропил бетаин) и со-ПАВ ОАПА (олеил амидопропил амин). ОАПА является неионогенным ПАВ в щелочной среде, поскольку аминогруппа ОАПА не заряжена. Эксперименты проводились при фиксированной общей молярной концентрации и с различным соотношением между цвиттерионным ПАВ и со-ПАВ.

Вязкоупругие свойства системы, полученные методом ротационной реометрии, и крио-ПЭМ изображения позволили получить закономерности изменения структурно-свойства. ОАПБ образует червеобразные мицеллы в водной среде. При увеличении доли ОАПА вязкость растворов снижалась, однако величина модуля накоплений в области плато (модуль упругости), наоборот, увеличивалась. Это указывает образование точек ветвления в мицеллах, благодаря которым релаксация напряжения происходит быстрее, чем в случае линейных мицелл. С помощью крио-ПЭМ получены изображения, где наблюдалось формирование червеобразных мицелл с у-образными соединениями – точками ветвления. При увеличении доли со-ПАВ (1:10) наблюдалось разделение фаз на насыщенную ПАВ и фазу с малой концентрацией ПАВ. Удивительно, но вязкости обеих фаз были близки вязкости воды. С помощью крио-ПЭМ получены изображения фазы, насыщенной ПАВ, где наблюдалось формирование насыщенной мицеллярной сетки червеобразных мицелл без торцевых частей, соединенных друг с другом точками ветвления в трехмерную гигантскую сетку. Изменение формы агрегатов и фазовое разделение было объяснено с точки зрения изменения кривизны агрегатов и энтропийного выигрыша при образовании ветвлений.





## Поверхностно-активные характеристики растворов солей модифицированных гуминовых кислот на границе с воздухом

Шелест В.С.

Младший научный сотрудник

Институт физико-органической химии и углехимии, Донецк, Россия

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

Гуминовые вещества образуются в природе в результате трансформации органических остатков и являются наиболее устойчивой формой органических соединений углерода вне живых организмов. Эти вещества широко применяются в химической промышленности, сельском хозяйстве, медицине, технических направлениях. Это обусловлено тем, что гуминовые соединения обладают рядом полезных свойств, прежде всего, ионообменных, сорбционных и поверхностно-активных [1].

Механохимические методы активации твердофазных реакций являются перспективным направлением в различных областях химии, химической технологии и материаловедения [2]. Использование механосинтеза для получения новых производных является актуальным направлением химии природных соединений.

Целью настоящей работы было получение методом механосинтеза производных гуминовых кислот (ГК) и анализ поверхностно-активных свойств продуктов твердофазных реакций. Проанализированы свойства солей модифицированных ГК: этокси-, amino- и этоксиаминопроизводных гуминовых кислот.

Как следует из рисунка (а и б), трехфункциональное производное ГК – этоксиаминогумат натрия проявляет более выраженные поверхностно-активные свойства (минимальные значения равновесного поверхностного натяжения,  $\gamma_r$  и максимальные значения дилатационного модуля вязкоупругости,  $|E|$ ) по сравнению с исходным гуматом натрия и с двухфункциональными производными – солями этоксигуминовой и аминокуминовой кислотами.

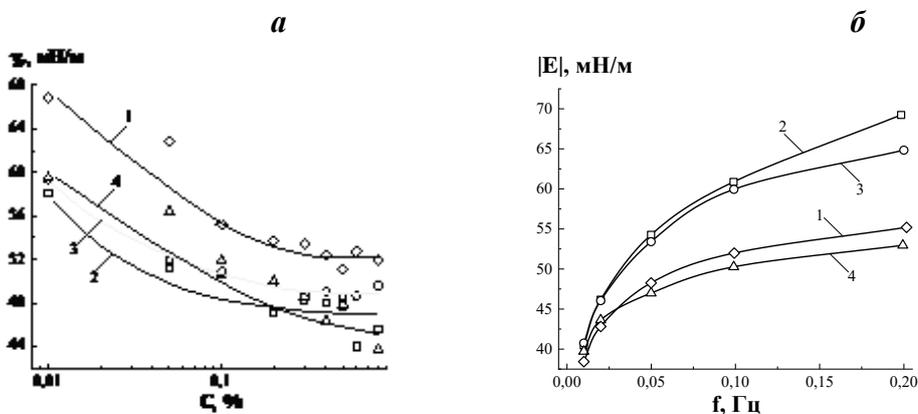


Рис. 1. Изменение равновесного поверхностного натяжения от концентрации (а) и дилатационного модуля вязкоупругости от частоты осцилляции (б) растворов солей ГК: 1 – ГН<sub>исх</sub>; 2 – ГНГК+пЭГ-6000+цианогуанидин; 3 – ГНГК+пЭГ-6000; 4 – ГНГК+цианогуанидин

В результате одновременного включения этоксильных и аминогрупп в структуру макромолекул ГК получен новый вид поверхностно-активного вещества, который сочетает в себе три функции - анионного, катионного и неионогенного ПАВ.

### Литература

1. Yang F., Antonietti M. The sleeping giant: A polymer View on humic matter in synthesis and applications // Prog. Polym. Sci. 2020. Vol. 100. P. 101182.
2. Pagola S. Outstanding, Advantages, Current Drawbacks, and Significant Recent Developments in Mechanochemistry: A Perspective View // Crystals. 2023. Vol. 13. P. 124.





## Изучение взаимодействия между мицеллярными цепями ПАВ и полимерными микрогелями

*Шишханова К.Б., Молчанов В.С., Филиппова О.Е.*

*Аспирант, 2 год обучения*

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

*физический факультет, Москва, Россия*

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

Амфифильные молекулы ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) самоорганизуются в водной среде в сферические мицеллы, чтобы уменьшить невыгодный контакт гидрофобных групп с водой. Добавление ионов соли частично экранирует отталкивание на поверхности мицелл, что приводит к образованию более плотноупакованных структур – цилиндрических мицелл, в случае сильных гидрофобных взаимодействий обеспеченных длинной гидрофобной группой ПАВ. Уже при малых концентрациях таких ионных ПАВ (порядка 0.1 мас.%) образуются длинные червеобразные мицеллы, чья длина, форма и количество зависит от состава раствора и придает растворам уникальные вязкоупругие свойства [1, 2]. Данные характеристики варьируются в зависимости от концентрации ПАВ, соли, pH среды, температуры. Поэтому червеобразные мицеллы ПАВ стали широко использовать как загустители с управляемыми свойствами в практических приложениях вместо полимерных макромолекул.

Целью данной работы является изучение взаимодействия между цилиндрическими мицеллами ПАВ и термочувствительными полимерными микрогелями ПНИПАм. Такие микрогели изменяют размеры в несколько раз при изменении температуры. Они широко используются в физико-химических, оптических/фотонных, биологических/биомедицинских областях [3], в том числе могут реализовываться в качестве каркасов для клеток [4] и биосенсоров. Создание совместных сеток червеобразных мицелл и микрогелей позволит создать новые вязкоупругие растворы с оригинальными термочувствительными свойствами.

В литературе довольно хорошо изучены как комплексы мицелл ПАВ с полимерными цепями [5], так и адсорбция различных ПАВ на полимерные микрогели [6], но исследования проводили только с ПАВ с относительно короткой гидрофобной группой, который образуют в растворе сферические мицеллы. Таким образом, развивая это направление исследований, мы изучаем вначале 1) адсорбцию катионного ПАВ с длинной гидрофобной группой на микрогели ПНИПАм и затем 2) свойства объединенных систем мицеллярных цепей ПАВ и полимерных микрогелей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 21-73-30013).*

### Литература

1. Philippova O.E. Wormlike Micelles: Advances in Systems, Characterisation and Applications // Soft Matter Series No.6, Chapter 5. The Royal Society of Chemistry. 2017.
2. Khatory A., Kern F., Lequeux F.. Entangled versus Multiconnected Network of Wormlike Micelles // Langmuir. 1993. Vol. 9. P. 933–939.
3. Guana Y., Zhang Y. PNIPAM microgels for biomedical applications: from dispersed particles to 3D assemblies // Soft Matter. 2011. P. 14.
4. Gan T., Guana Y., Zhang Y. Thermogelable PNIPAM microgel dispersion as 3D cell scaffold: effect of syneresis // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 5937–5944.
5. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., and Starodubtzev S.G. Collapse of Polyelectrolyte Networks Induced by Their Interaction with Oppositely Charged Surfactants // Macromolecules. 1992. Vol. 25. P. 4779–4703.
6. Tam K.C., Ragaram S., and Pelton R.H. Interaction of Surfactants with Poly(N-isopropylacrylamide) Microgel Latexes // Langmuir. 1994. Vol. 10. P. 418–422.



**Структурные особенности катионных липидов для липидных наночастиц****Шмыков Б.Д., Заборова О.В.***Аспирант, 1 год обучения**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [bogdanshmykov@mail.ru](mailto:bogdanshmykov@mail.ru)*

Липидные наночастицы (ЛНЧ) – сферические частицы нанометрового размера, состоящие из смеси липидов. Они активно используются в качестве средств доставки биоактивных молекул различной природы, в том числе гидрофильных нуклеиновых кислот (РНК). Классически ЛНЧ состоят из четырёх компонентов: фосфолипид, холестерин, липид, конъюгированный с полиэтиленгликолем (липид-ПЭГ) и ионизируемого катионного липида. Смешение этих компонентов способствует образованию устойчивой дисперсии частиц с узким мономодальным распределением по размерам и высокой загрузкой РНК [1–3].

Одним из перспективных направлений исследований ЛНЧ является поиск новых ионизируемых липидов, позволяющих улучшить характеристики частиц. Однако большинство исследований базируются на случайном подборе структуры липидов, либо же на минимальной модификации уже существующих. Поэтому целью данной работы является определение необходимых структурных характеристик катионных липидов для липидных наночастиц.

Для исследования была выбрана смесь липидов, используемая для доставки мРНК: С12-200 / холестерин / DSPC / С14-PEG = 50 / 38.5 / 10 / 1.5 (мольные доли) [1]. Для замены С12-200 использовались монокатионные липиды и поверхностно-активные вещества, имеющие различное строение углеводородного хвоста: С12-200, олеиламин (ОА), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), додецилтриметиламмоний бромид (ДТАБ), дилаурилдиметиламмоний бромид (ДЛДМАБ), дистеароилдиметиламмоний бромид (ДСДМАБ). В ходе работы получены ЛНЧ с различными катионными липидами, определены их физико-химические свойства (размер, заряд поверхности) в зависимости от условий получения и значения рН среды раствора. Также определен фазовый состав ЛНЧ и изучена эффективность загрузки нуклеиновых кислот в них.

*Работа выполнена по госбюджетной тематике НИР (Номер ЦИТИС: 121031300084-1).*

**Литература**

1. Kulkarni J.A. et al. Spontaneous, solvent-free entrapment of siRNA within lipid nanoparticles // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12 (47). P. 23959–23966.
2. Aldosari B.N., Alfagih I.M., Almurshedi A.S. Lipid nanoparticles as delivery systems for RNA-based vaccines // *Pharmaceutics*. 2021. Vol. 13 (2). P. 1–29.
3. 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. Vol. 2 (9). P. 1700375.



## Особенности синтеза наночастиц серебра в присутствии кверцетина и их осаждение на трековые мембраны

Юренков Д.И.<sup>1</sup>, Фадейкина И.Н.<sup>1,2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Государственный университет «Дубна»,

Кафедра химии новых технологий и материалов, Дубна, Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

E-mail: [daniil\\_yurrenkov@mail.ru](mailto:daniil_yurrenkov@mail.ru)

Синтез и модификация поверхности наночастиц играют важную роль в сфере нанотехнологий. Наночастицы металлов, включая серебро, полученные с применением методов "зеленой" химии, используются для разработки лекарственных и диагностических средств, а также для создания биологических сенсоров на основе спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света [1, 2].

В данной работе рассматривается метод получения и стабилизации наночастиц серебра путем восстановления ионов серебра с использованием кверцетина. Такие наночастицы можно использовать в растворе, однако более перспективным подходом является создание нанорельефа на подложке, например, на трековой мембране (ТМ). Для перезарядки поверхности и лучшего закрепления наночастиц полиэтилентерефталатные ТМ модифицировались раствором полиэтиленimina. Наночастицы серебра осаждались путем фильтрации.

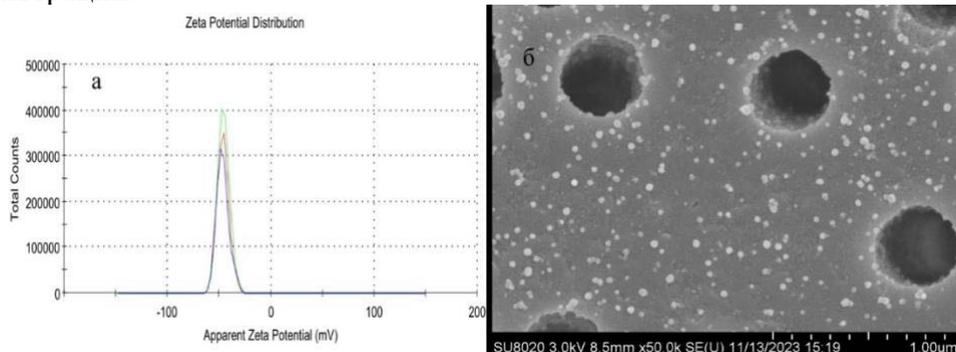


Рис. 1. а) Дзета-потенциал наночастиц серебра, синтезированных при помощи кверцетина, б) Микрофотография ТМ с наночастицами серебра, полученная методом растровой электронной микроскопии

О стабильности наночастиц можно судить по значению дзета-потенциала поверхности (рис. 1а), он составил  $-45.6$  мВ. Такое высокое по абсолютной величине значение показывает, что полученные наночастицы получились устойчивыми. По микрофотографии (рис. 1б) видно, что на поверхности ТМ сформировался равномерный слой осажденных наночастиц серебра. При помощи программы JMicroVision 1.3.4 были рассчитаны размеры НЧ. Средний диаметр полученных наночастиц, составил  $34 \pm 6$  нм. Таким образом, кверцетин оказался подходящим восстановителем и стабилизатором наночастиц серебра. Формирование на поверхности ТМ слоя наночастиц серебра позволит использовать в дальнейшем полученную систему как биосенсор, с помощью которого можно не только определять малые количества аналита, но также предварительно сепарировать и концентрировать целевое вещество.

### Литература

1. Alavi M. et al. Nanoformulations of curcumin and quercetin with silver nanoparticles for inactivation of bacteria // Cell. Mol. Biol. 2021. Vol. 67 (5). P. 151–156.
2. Ramírez-Rosas S. L. et al. Green Route to Produce Silver Nanoparticles Using the Bioactive Flavonoid Quercetin as a Reducing Agent and Food Anti-Caking Agents as Stabilizers // Nanomaterials. 2022. Vol. 12 (19). P. 3545.



## ПОДСЕКЦИЯ

---

# ИСТОРИЯ ХИМИИ И МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ

### 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 и её преподавании,
- история химических учреждений, предприятий, учебных заведений,
- развитие химического инструментария и инструментальной дидактики,
- внешкольная и внеклассная работа по химии,
- формирование естественнонаучной грамотности в школе,
- актуальные проблемы обучения химии в системе общего образования,
- цифровые образовательные технологии в обучении химии.

### Жюри:

Богатова Татьяна Витальевна, *к.х.н., доц. (председатель)*

Тюльков Игорь Александрович, *к.пед.н., доц.*

Миняйлов Владимир Викторович, *к.х.н., зам. декана химического факультета МГУ*

Засурская Лариса Александровна, *к.х.н., с.н.с.*





## История лаборатории катализа и газовой электрохимии

*Авхадиева Е. А.*

*Студент, 3 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

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

Лаборатория катализа и газовой электрохимии (КГЭ) была организована в 1947 году на базе лаборатории неорганического катализа [1]. Задачей новой лаборатории, в соответствии с поручением Правительства СССР, было выполнение комплексных научных исследований по тематике ракетного топлива с целью обеспечения обороноспособности страны.

Первым руководителем КГЭ был назначен д.х.н. Н.И.Кобозев, основавший в 1930-е лаборатории неорганического катализа. Первыми сотрудниками вновь созданной лаборатории были аспиранты Н.И. Кобозева, а впоследствии известные ученые — В.П. Лебедев, Ю.В. Филиппов и О.М. Полтораки [2].

Изначально лаборатория размещалась в двух небольших подвальных комнатах под читальным залом библиотеки МГУ на Моховой, однако в 1955 был организован переезд в отдельно стоящий корпус на Воробьевых горах, где располагается КГЭ и в настоящее время. Особое техническое оснащение и достаточные площади здания стимулировали развитие новых направлений научной деятельности: электрокрекинг метана (Е.Н.Еремин, Д.Т. Ильин, М.М. Богородский, И.П. Самойлов), экзоэлектронная эмиссия (И.В. Крылова), катализ газовых реакций парами металлов (М.Н. Данчевская).

Особое место в «закрытой» лаборатории занимали и занимают многочисленные работы по тематике озона (изучение свойств, электросинтез, озонаторы, фотолиз и др.). Секретность с материалов была снята после доказательства невозможности использования его в качестве окислителя в ракетном топливе, что позволило в 1960 году организовать на Химическом факультете МГУ I Всесоюзную конференцию по озону.

В 1974 году заведующим лабораторией КГЭ стал д.х.н. Л.И.Некрасов. В лаборатории продолжились развиваться исследования по всем основным направлениям, заложенным Н.И. Кобозевым, научные чтения памяти которого организовал Лев Иванович.

В 1987 году коллективом лаборатории на должность заведующего лабораторией был избран профессор В.В.Лунина. Новый руководитель и сотрудники, пришедшие с ним с кафедры химии нефти и органического катализа, расширили научную тематику лаборатории работами в области катализа и физико-химии твердого тела.

С 1989 года под руководством В.В. Лунина в лаборатории возникла перспективная задача осуществления химической конверсии растительного сырья. В рамках этого направления, большей частью связанного с переработкой лигнина, трудились А.Н. Митрофанова, Е.М. Бенько, Н.А.Мамлеева, А.Н. Пряхин.

Продолжились работы в экологическом направлении, заложенном в 70-е годы: основы озонной очистки сточных вод меховых и кожевенных предприятий, интенсификации процесса конверсии СО, переработка полихлорированных органических соединений [3].

В настоящее время (с 2020 года лабораторией заведует д.х.н. С.В. Савилов [1]) сотрудники лаборатории сконцентрированы на материалах многофункционального применения, ионисторах и литий- и натрий-ионных аккумуляторах, катализе и зелёной химии, применении озона и исследовании атмосферы, передовой керамике, сверхкритических жидкостях, биологических тканях. Многие исследования ведутся совместно с учеными российских и зарубежных институтов [4].

### Литература

1. Лаборатория катализа и газовой электрохимии. URL: <https://www.kge.msu.ru>
2. Химический факультет МГУ. URL: <https://www.chem.msu.ru/rus/lab/cge/history.html>
3. Наш солнечный дом. URL: [https://www.kge.msu.ru/files/kge\\_sun\\_house.pdf](https://www.kge.msu.ru/files/kge_sun_house.pdf)
4. Достижения КГЭ. URL: [https://www.kge.msu.ru/files/2019\\_current\\_achievements.pdf](https://www.kge.msu.ru/files/2019_current_achievements.pdf)



**Роговин Захар Александрович****Агапова А.А.<sup>1</sup>, Жуков А.П.<sup>2</sup>, Денисова Н.Ю.<sup>3</sup>***Студент, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинский препаратов,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Факультет цифровых технологий и химического инжиниринга, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Центр истории РХТУ им. Д.И. Менделеева и химической технологии, Москва, Россия  
E-mail: [nastyaagapova153@gmail.com](mailto:nastyaagapova153@gmail.com)*

Роговин Захар Александрович – один из крупнейших советских ученых в области химии высокомолекулярных соединений, заслуженный деятель науки и техники РСФСР, почетный член и более 30 лет вице-президент Всесоюзного химического общества, дважды лауреат Сталинской премии и лауреат Государственной премии СССР. Он внес большой вклад в развитие науки и промышленности [1].

Захар Александрович родился в 1905 г. в Могилёве в небогатой семье. После окончания опытной школы Наркомпроса в 1922г. получил направление на обучение в Московское высшее техническое училище на химический факультет, который окончил в 1928 г. [2].

Во время обучения в училище Захар Александрович преподавал химию на спецкурсах Московского отделения народного образования. С 1937 г. перешел на постоянную работу в МХТИ, а в 1940г. был назначен деканом технологического факультета. После перевода кафедры искусственного волокна в 1946 г. из МХТИ в текстильный институт возглавлял её более 30 лет. Под его руководством было подготовлено свыше 1700 инженеров, более 130 кандидатов и 7 докторов наук [2].

В 1942 г. Захар Александрович получил Сталинскую премию третьей степени за разработку метода получения огнестойких и водоустойчивых тканей, которые были актуальны в годы Великой Отечественной войны. Исследования по разработке методов синтеза гетероцепных волокнообразующих полимеров привело к созданию отечественного процесса получения капронового волокна. За участие в этой работе Захар Александрович стал лауреатом Сталинской премии второй степени (1950 г.). Ученый был удостоен Государственной премии СССР (1974 г.) за цикл работ по химическим превращениям и модификации целлюлозы [3].

Многолетние исследования получения новых классов производных целлюлозы и многообразных производных из целлюлозы и других полисахаридов привели к формированию школы Роговина, которая получила международное признание. Прививочная полимеризация мономеров к различным полимерам позволила получать полимеры, на базе которых разработали технологии производства новых типов волокон: шерстеподобное волокно «мтилон», антимикробное волокно «фтолон», волокна с водоотталкивающими, маслоотталкивающими, негорючими, бактерицидными свойствами [4].

**Литература**

1. Гальбрайт Л.С. З.А. Роговин – ученый, педагог, организатор науки // Химия растительного сырья. 2005. №3.
2. НИИТЭХИМ. Личность в химии: Захар Александрович Роговин 1905–1981 гг. // Вестник химической промышленности. – 2023.
3. Российская Академия наук URL: <https://www.ras.ru/> (дата обращения: 20.02.2024).
4. Будрейко Е.Н., Жуков А.П. Профессора Университета Менделеева: XX век. / Под общ. ред. академика П.Д. Саркисова. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2007. – 517 с.



**Сванте Аррениус.****История создания и развития теории электролитической диссоциации  
Беляева П.С.***Студент, 2 курс магистратуры**Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
химический факультет, Пермь, Россия**E-mail: [pachina.polina@yandex.ru](mailto:pachina.polina@yandex.ru)*

Сванте Аррениус – выдающийся шведский физико-химик, чья научная деятельность оказала огромное влияние на развитие современной химии. В конце 19 века он стал одним из ярких представителей научной школы, которая изменила представления о химических реакциях и физических процессах, лежащих в их основе.

Сванте Аррениус окончил Уппсальский университет, в котором получил теоретические знания, овладел в совершенстве немецким, французским и английским языками, научился работать с литературой. В 1881 г. он из-за разногласий с профессором Таленом покидает университет и уезжает в Физический институт Шведской Королевской Академии наук в Стокгольме, где работал под руководством Эрика Эдлунда.

Там он высказывает идею о том, что распад электролитов на ионы происходит не только при электролизе, но и в отсутствии внешних сил. Эту идею он развил в своей диссертации, которую представил к защите в мае 1884 г. в Уппсальском университете. В заключении к ней Аррениус писал, что в данной работе «сначала он сделал вероятным предположение, что электролиты могут находиться в двух различных формах: активной и неактивной, так что активная часть при одних и тех же внешних условиях составляет всегда определенную часть общего количества электролита. Активная часть проводит электричество и, следовательно, является фактически электролитической, а неактивная часть – нет» [1].

Кажущаяся парадоксальность идеи о возможности одновременного существования в растворах электролитов разноимённо заряженных ионов привела к тому, что в Швеции теория Аррениуса была встречена достаточно прохладно и при защите ученый получил лишь самую низшую четвертую степень, которая не давала ему права преподавать в университете. Однако поддержка идей Аррениуса известным немецким химиком В. Оствальдом помогла Сванте стать доцентом в Уппсальском университете.

Главный труд Аррениуса «О диссоциации растворенных в воде веществ», в котором он сформулировал основные положения теории электролитической диссоциации, был опубликован в декабре 1887 г. В нем вместо первоначальных размытых понятий и терминов ученый вводит термины «активные частицы», «коэффициент активности», «ионы», «диссоциация», «степень диссоциации» [2]. Надо отметить, что долгое время положения теории Аррениуса трактовались многими химиками неоднозначно, поскольку атомы и ионы отождествлялись. Со временем Аррениусу, Оствальду и Вант-Гоффу удалось доказать правильность фундаментальных положений ТЭД.

В дальнейшем на основе теории электролитической диссоциации был разработан курс аналитической химии, создана теория кислот и оснований. В первой четверти XX в. началось интенсивное развитие теории сильных электролитов, и теория Аррениуса получила признание во всем научном мире

Теория электролитической диссоциации и исследования в области кинетики химических реакций сформировали основу для современной физической химии и оказали влияние на многие другие научные дисциплины.

**Литература**

1. Манолов К. Великие химики. Т.2. Пер. с болг. – 3-е изд. испр. и доп. М.: Мир, 1986. 438 с.
2. Соловьев Ю.И. Сванте Аррениус: 1859 – 1927. М.: Наука, 1990. 320 с.



**Николай Тихонович Кудрявцев – человек, позолотивший звёзды Кремля****Власов И.Д., Жуков А.П.***Студент, 2 курс бакалавриата**Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,  
Факультет цифровых технологий и химического инжиниринга, Москва, Россия**E-mail: [ilya\\_vlasov78@mail.ru](mailto:ilya_vlasov78@mail.ru)*

Николай Тихонович Кудрявцев, чьё имя неразрывно связано с отечественной гальванопластикой и проблемами электрохимии в целом, родился 3 мая 1901 г. в семье сельского священника, но решил не идти по стопам родителей, а выбрать свой путь. Связано это с тем, что ещё с детства его увлекали химия и естественные науки. Он неустанно стремился к знаниям и уже в 1926 году успешно окончил Московский институт народного хозяйства, выполнив квалификационную работу “Исследование влияния переменного тока на выход металла при электролизе солей” и получив квалификацию инженера-технолога. Начал свой трудовой и научный путь в качестве лаборанта, а позже был инструктором по физической химии химических курсов командного состава РККА. К 1936 году Кудрявцев уже стал старшим научным сотрудником и руководителем группы по гальваностегии ЦНИЛ Электрохиммета, а в 1950 году успешно защитил докторскую диссертацию “Исследование условий и механизма образования губчатых и компактных блестящих осадков металлов на катоде”. Позже Николай Тихонович посвятил себя методической деятельности и написал один из первых учебников в области гальванотехники. Самым известным достижением Кудрявцева стала позолота металлических частей звезд на башнях Московского Кремля. В 1935-1937 годах он выполнял правительственное поручение по золочению часов Спасской башни. В 1938 году он руководил работами по золочению звезды для советского павильона Международной выставки в Нью-Йорке. Его уникальная технология золочения поверхностей позволила создать специальное покрытие, которое не только украсило звезды, но и защитило их от воздействия окружающей среды. К технологиям Н.Т. Кудрявцева обратились и в 1945 году для послевоенного ремонта деталей. Именно Николай Тихонович стал автором множества прорывных для своего времени технологий, к примеру, “Способ электролитического осаждения сплава олово-висмут” и “Восстановление изношенных деталей методом железнения” и т. д. За свои заслуги был отмечен множеством наград, в числе которых Сталинская премия (1949), медаль заслуженного деятеля науки и техники РСФСР и Орден Трудового Красного Знамени.

**Литература**

1. Бударейко Е. Н. Николай Тихонович Кудрявцев (1901-1979). Учёный, Учитель, Человек. Сер. “Знаменитые Менделеевцы”. М.: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2001. 193 с.



**Популяризация химии среди молодежи в начале XX века на примере рассказа****П. Орловца «Кузька ДОБРОХИМ»****Гринева А.В.***Студент, 2 курс бакалавриата**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**Высшая школа управления и инноваций (факультет), Москва, Россия**E-mail: [agrineva2004@gmail.com](mailto:agrineva2004@gmail.com)*

Появившаяся в начале 19 века, российская химическая промышленность к началу XX века выделяется в отдельную отрасль, но по многим показателям отстает от мировой. По окончании Первой мировой войны в результате активного применения боевых отравляющих веществ для многих стран развитие химической промышленности и популяризация химии стали первоочередными целями, так как это стало вопросом безопасности. В 1924 году в СССР было основано общество «ДОБРОХИМ» — Добровольное общество друзей химической обороны и промышленности. Общество было создано с целью пропаганды использования химических веществ в мирных целях, например, для борьбы с сельскохозяйственными вредителями, и расширения осведомленности населения о том, как защититься от боевых отравляющих веществ. Основателем общества «ДОБРОХИМ» являлся Лев Троцкий, однако идея создания принадлежала химику В.Н. Ипатьеву. Общество существовало с 1924 по 1925 год и стало одним из предшественников ДОСААФа (Добровольное общество содействия армии, авиации и флоту).

Члены общества проводили общеобразовательные лекции в учебных заведениях, создавали кружки противохимической обороны и пункты противохимической защиты, проводили обучение населения правилам поведения в случае газовой атаки. Популяризация химии велась и через художественные произведения. Одним из примеров является рассказ П. Орловца «Кузька ДОБРОХИМ», выпущенный в 1924 г. Издательским домом Г.Ф. Мириманова [1].

Главный герой, Кузька, деревенский мальчишка, после окончания школы первой ступени уговаривает отца отправить его в Москву для продолжения обучения. Благодаря помощи своего дяди-химика, он становится помощником и учеником известного химика Степана Сергеевича. За свои знания в области химии газов в кругу своих товарищей-комсомольцев Кузька получает прозвище «ДОБРОХИМ». Вместе со Степаном Сергеевичем Кузька отправляется в экспедиции по деревням южно-волжского района СССР с отрядами «ДОБРОХИМа» для уничтожения вредителей сельского хозяйства, где им удается преодолеть недоверие крестьян в адрес новой технологии, которое впоследствии сменяется благодарностью за проделанную работу и восхищением деятельностью «ДОБРОХИМа». Кузька продолжает занятия на вечерних курсах, прокладывая себе дорогу к развитию отечественной химической науки.

Рассказывая о химии на доступном для читателя языке, автор устами Степана Сергеевича очень подробно знакомит нас с реакциями получения некоторых газов: из соединения уксусной кислоты и мела ( $\text{CaCO}_3$ ) они получают  $\text{CO}_2$ . Уронив бутылку с соляной кислотой на хлорную известь ( $\text{CaOCl}_2$ ), Кузька знакомится с популярным на тот момент, газом хлором ( $\text{Cl}_2$ ), который они впоследствии будут применять для уничтожения вредителей во время экспедиции «ДОБРОХИМа». Родители Кузьки, благодаря свойствам хлора и совету Кузьки, смогут избавиться от тараканов и клопов. Безудержно чихая, Кузька знакомится с арсинами, газами, раздражающими слизистую оболочку носа, которые во время Первой мировой войны немцы применяли в качестве боевого газа. Однажды, сам того не зная, Кузька совершает научное открытие: перепутав баллоны, он подает Степану Сергеевичу не фосген, а другой газ, который, при смешивании с хлором дал абсолютно новый удушливый газ.

**Литература**

1. Орловец П. Кузька ДОБРОХИМ. Москва: Изд. Г.Ф. Мириманова. 1924



**Проблема названия таблицы химических элементов****Гультикова М.В., Дудкин И.Ю.***Студент, 5 курс специалитета**Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева,  
факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,  
Москва, Россия**E-mail: [mari.gultikova@mail.ru](mailto:mari.gultikova@mail.ru)*

Проблема количества, упорядочивания элементов и поиск закономерности в изменении их свойств актуальна во все времена. Переломным моментом стало открытие Периодического закона и построение периодической системы химических элементов Д.И. Менделеевым. Периодическая система химических элементов приняла наглядное воплощение в виде различных спиралей, звёзд и таблиц. Последние стали результатом многолетней работы разных химиков [1-3] и привели к уникальному разнообразию их названий:

1. Периодическая таблица Д.И. Менделеева;
2. Периодическая таблица элементов;
3. Периодическая таблица химических элементов;
4. Периодическая таблица элементов Бора;
5. Периодическая таблица элементов Полинга;
6. The Periodic Table of “endangered elements” by David J. Cole-Hamilton and co-workers;
7. Периодическая таблица элементов Менделеева;
8. Периодическая таблица химических элементов Менделеева;
9. Периодическая система элементов;
10. Периодическая система элементов Менделеева;
11. Периодическая система химических элементов Менделеева;

В действительности существует много других названий таблиц химических элементов, которые висят не только в наших корпусах, но и в посещаемых родственных институтах и университетах. В соответствие с этим возникают два вопроса:

1. Перед нами таблица или система химических элементов? Система и таблица понятия неблизкие, хотя на одной написано «Таблица», а на точно такой же в другой аудитории привлекает внимание надпись «Система».
2. Какое название из приведённых выше можно считать корректным и правильным или таковых среди перечисленных вообще нет?

Авторы в настоящем докладе через анализ таблиц Дёберейнера, Гесса, Гмелина, Дюма, Ленсена, Кука, Одлинга, Глэдстона, Штреккера, Шанкуртуа, Ньюлендса и Мейера пришли к моменту создания таблицы Менделеевым и установили, что корректное название как с исторической, так и юридической точек зрения на сегодняшний день будет следующим: «Периодическая система химических элементов Менделеева в виде (форме) таблицы, рекомендованной IUPAC 04.05.2022 г.». Таблиц много, они отличаются друг от друга, и необходимо говорить о конкретной.

*Авторы выражают благодарность своему научному руководителю профессору Офицерову Е.Н. за идею доклада и помощь в подборе материала.*

**Литература**

1. N. Tarasova. Chem. Int., 40(2), 2. DOI: 10.1515/ci-2018-0201.
2. Proc. Int. Symp. “Setting Their Table: Women and the Periodic Table of Elements”//Spain, Murcia, Feb. 11-12, 2019.
3. M. Poliakoff, B. Haran. Changes to the Periodic Table, Periodic Videos, 2010. URL:[www.youtube.com/watch?v=qQ48TwPKHiQ](http://www.youtube.com/watch?v=qQ48TwPKHiQ)(дата обращения: 10.02.2024).





## Развитие креативности обучающихся на уроках химии

**Гурбанова Н.В.**

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского, факультет психолого-педагогического и специального образования, Саратов, Россия*

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

В современном обществе успешному человеку недостаточно иметь весомый багаж знаний и практического опыта. Все больше ценится креативная личность – человек, который способен взглянуть на поставленную задачу под иным углом, и что не менее важно, найти оригинальное решение [1].

Формировать творческий потенциал личности следует начинать уже в дошкольном возрасте и продолжать развивать его на дальнейших ступенях образования, для того чтобы воспитать активную, самодостаточную, креативную личность [2].

В докладе приведены эффективные приемы развития креативности учащихся на основных этапах уроках по химии. Представлены конкретные примеры заданий и способы их применения, способствующие развитию творческого мышления в рамках мотивации к учебной деятельности, актуализации знаний, постановки проблемы и поиска её решения, самостоятельной работы и рефлексии. В качестве одного из заданий на развитие креативности с использованием метода ассоциативного мышления можно использовать схемы или ребусы.

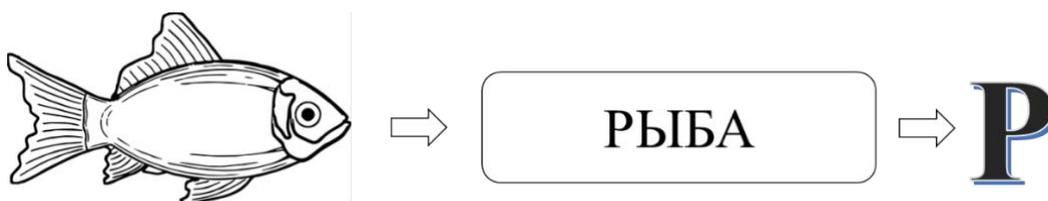


Рис.1 Схема по теме «Фосфор»

Учителю необходимо использовать урок не только, как способ передачи знаний, но и как источник развития творческого мышления учащихся. Поэтому одна из задач обучения заключается в разработке и использовании технологии обучения, способствующей развитию креативности школьников.

### Литература

1. Козлова О.А., Н.В.Гурбанова. О развитии творческого потенциала у обучающихся: от детского сада до вуза // Письма в Эмиссия. Оффлайн (The Emissia. Offline Letters): электронный научный журнал. 2023. №12 (декабрь). ART 3325. URL: <http://emissia.org/offline/2023/3325.htm>
2. Вейда М.Г. Использование практико-ориентированного подхода в обучении как один из способов формирования профессиональной компетентности обучающегося // Основные парадигмы современного социально-гуманитарного знания / Благовещенск: Изд-во Амурский государственный университет, 2013 — С. 3–11.



## Определение времени создания стенда с таблицей Д.И. Менделеева

**Ершов Д.А.**

Курсант, 4 курс

Военная академия ракетных войск стратегического назначения имени Петра Великого,  
Балашиха, Россия

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

Рассмотрена структура и содержание находящегося в Военной академии РВСН имени Петра Великого стенда с Периодической системой Д.И. Менделеева (рис.1). Данный стенд появился во время взаимодействия выдающегося химика с Михайловской академией в Санкт-Петербурге (в настоящее время ВА РВСН имени Петра Великого и Михайловская артиллерийская академия), в которой ученый читал лекции по химии с 1860 года. Также в академии проводились заседания Российского физико-химического общества (РФХО), президентом которого Д.И. Менделеев являлся с 1883 по 1887 г.

Группа	Периодическая система элементов Менделеева								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	VIII
Высшие окислы	R <sub>2</sub> O	R <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , RO	RO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , RO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , RO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , RO <sub>4</sub>
Рядъ I	H-1								Водород. соедин.
1 Миниг. пер.	Li-7	Bc-9	B-M	C-12	N-14	O-16	F-19		
2 Мал. пер.	Na-23	Mg-24	Al-27	Si-28	S-32	Cl-35.5			
1 Бол. пер.	K-39	Ca-40	Sc-44	Ti-48	V-51	Cr-52	Mn-55		
	Cu-65	Zn-65	Ga-70	Ge-72	As-75	Se-79	Br-80		Fe-56 Ni-58.5 Co-59
2 Бол. "	Rb-85	Sr-87	Y-89	Zr-90	Nb-94	Mo-96			
	Ag-108	Cd-112	In-113	Sn-113	Sb-120	Te-126.5	I-127		Ru-102 Rh-103 Pd-106
3 Бол. "	Cs-133	Ba-137	La-138	Ce-140	D-?				
4 Бол. "			Yb-173		Os-182	W-184			
5 Бол. "					Hf-208				

Рис. 1. Периодическая система (таблица) Д.И. Менделеева в Военной академии РВСН имени Петра Великого

В похожей таблице 1876 г., находящейся в одном из корпусов Санкт-Петербургского государственного университета, у некоторых элементов отсутствуют названия, например, у Sc (44) или Ge (72). Также наблюдаются существенные отличия в значениях атомных масс. Поэтому время создания академической таблицы более позднее и связано с открытием данных элементов. В этом случае таблица соответствует состоянию развития науки в период с 1886 по 1894 г.

В рассматриваемой таблице отсутствуют открытые на то время элементы, которые позднее отнесли к лантаноидам. Например, гадолиний Gd (1880-1886 гг.), гольмий Ho (1879 г.), диспрозий Dy (1886 г.) и др. Данные элементы не внесены в таблицу из-за схожести их свойств [1]. Внесены только лантан La, иттербий Yb, церий Ce.

Сделано предположение, что элемент под символом «D» может быть связан с дидимом, который считали в те времена химическим элементом (в 1885 г. выяснилось, что это смесь элементов неодима и празеодима). Так, в таблице 1869 г. этот элемент указан под символом «D» с атомной массой 95. Но в 1882 г. ученому Кливу удалось разделить дидим на две фракции с атомными массами 146 и 142 [2]. Значительный разброс данных мог привести к появлению неопределенного символа в таблице. В этом случае появление таблицы может сместиться к 1886 г., так как информация о том, что дидим не является химическим элементом, была бы сразу учтена в РФХО.

### Литература

1. Леенсон И.А. Карл Ауэр фон Вельсбах; редкие земли и яркий свет // Химия и жизнь, 2013. № 10.
2. Fontani Marco; Costa Mariagrazia; Orna, Mary Virginia, Потерянные элементы; Теневая сторона Периодической таблицы. Издательство Оксфордского университета, 2015. 177 с.



## История применения полимерных материалов для аддитивного производства

*Залетин И.А., Аксенова А.С.*

*Студент, 2 курс бакалавриата*

*Выксунский филиал Национального исследовательского технологического университета  
«МИСиС», Выкса, Россия*

*Email: [y2201110@edu.misis.ru](mailto:y2201110@edu.misis.ru); [aleksandra.aksenova3@mail.ru](mailto:aleksandra.aksenova3@mail.ru)*

Появление 3D-печати целиком и полностью связано с веком технологий: XX век ознаменовался появлением пластмасс и других новых материалов. Первые полимеры начали появляться ещё в 19 веке, однако фенолоформальдегидная смола и силикон, положившие начало истории пластика, появились лишь в 1907 году. Целлофан, придуманный несколько позднее, в 1911, не нашёл широкого применения. И лишь после Второй мировой войны пластмасса начала набирать популярность как в пищевой промышленности, так и в торговле [1].

Процесс разработки устройства для печати деталей из разных материалов начался с использования фотополимерной смолы, которая стала основой для лазерной печати. Отто Мунц и Хидео Кодама подали патенты на устройства, похожие на современные 3D-принтеры, но не успели их зарегистрировать. В 1986 году американцу Чаку Халлу был одобрен патент на использование фотополимеров на акриловой основе, затвердевающих под воздействием ультрафиолета. Несмотря на попытки инженеров из Франции, именно Халл стал обладателем данного патента [2].

Примерно в то же время начали появляться и другие виды печати, требующие использования новых материалов. Так, например, технология SLS использует лазерное спекание порошка вместо смолы. FDM-технология, одна из самых популярных в наши дни, была разработана в 1988 году авиационным инженером Скоттом Крампом, который залил пластик в клеевой пистолет. Появились различные разновидности пластика, имеющие отличные от других свойства: ABS, PLA, PETG, HIPS, NYLON и другие. Каждый пластик обладает рядом как преимуществ перед другими, так и недостатков. ABS-пластик, как один из самых распространённых лёгких ударопрочных пластиков, в последнее время получил множество модификаций в виде композитных материалов, таких как ABS/Nylon, ABS/PC, а также соединений со стекловолокном, например, ABS GF-4.

Исследование поведения пластика на разрывной машине позволяет оценить его механические свойства и определить прочность, что важно при выборе материала для конкретного проекта. На разрывной машине GuntHamburg WP 300, 20kN (на базе ВФ НИТУ МИСИС) были испытаны образцы Т-образной формы, напечатанные на 3D-принтере Flashforge Adventurer 4. Для каждой серии образцов были выбраны различные параметры: настройки печати (включая температуру, угол раstra и уровень заполнения), материал и метод печати. На данный момент результаты испытаний обрабатываются и уточняются.

### Литература

1. Загадочная история пластиковой упаковки: от всеобщей любви к запрету материала. // Брендинговое агентство AGA. – URL: <https://676.su/eWUv> (Дата обращения: 13.02.2024)
2. Краткая история появления 3D-печати. // 3D-принтеры. – URL: <https://habr.com/ru/articles/553958/> (Дата обращения: 13.02.2024)



**Метапредметный подход в олимпиаде «Ломоносов» по химии****Зарипов А.А.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [a\\_zaripov9622@mail.ru](mailto:a_zaripov9622@mail.ru)*

Одна из целей олимпиады «Ломоносов» – выявление и развитие у учащихся творческих способностей и интереса к научно-исследовательской деятельности [1]. Образовательная и развивающая функции решения задач отмечаются ведущими методистами в школьной методике обучения химии [2]. Олимпиадные задачи позволяют выявить обучающихся с мышлением высокого уровня, которое, согласно таксономии Блума, предполагает усвоение информации на уровнях анализа, синтеза и оценивания [3]. В контексте модернизации системы образования перед школой остро встает проблема самостоятельного эффективного освоения учащимися новых знаний, навыков и умений. Требования к выпускникам средней школы, установленные Федеральным государственным образовательным стандартом [4], закладывает в основу обучения принцип метапредметности как способ улучшения качества образования.

В информационном обществе научное познание является приоритетным в образовательном процессе. Внедрение и реализация метапредметного подхода как на уроках, так и в контролируемых мероприятиях по химии позволяет сформировать у школьников естественно-научное мировоззрение. На олимпиаде «Ломоносов» необходимо проявить не только глубокое знание теоретического материала по химии, но и навыки в смежных областях: математике, физике, биологии. Олимпиада таким образом демонстрирует проблемный метод обучения и контроль усвоения дисциплины на творческом уровне. В докладе показано принципиальное отличие олимпиады «Ломоносов» по химии от ЕГЭ. Ведь для выполнения заданий ЕГЭ выпускнику достаточно освоить программу среднего общего образования на уровне репродуктивной и продуктивной работы с материалом. На примере анализа комплектов задач олимпиады «Ломоносов» для 10-11 классов за последние 10 лет были выявлены типовые случаи проявления метапредметного подхода.

Были определены разделы школьных курсов физики, биологии, математики, знание которых нужно для успешного выступления на олимпиаде «Ломоносов». Особое внимание было уделено школьному курсу алгебры, поскольку расчетные задачи предполагают владение достаточно сложными математическими операциями, такими как потенцирование, логарифмирование, представление числа в стандартном виде и осуществление с ним сложных математических действий, составление и решение линейных, квадратных уравнений, параметрических уравнений с двумя неизвестными и двумя параметрами, на которые накладываются ограничения.

Эта работа может быть полезна учителям для реализации творческого и научного потенциала учащихся в ходе олимпиадной подготовки.

**Литература**

1. Олимпиада Ломоносов [электронный ресурс]. Режим доступа: [olymp.msu.ru](http://olymp.msu.ru)
2. Чернобельская Г.М. Методика обучения химии в средней школе: учеб. для студ. высш. учеб. заведений. – М.: ВЛАДОС, 2000.
3. Taxonomy of Educational Objectives: Handbook 1, the Cognitive Domain (Bloom et al., 1956).
4. Федеральный государственный образовательный стандарт основного общего образования / Рос. акад. Наук, Рос. акад. образования; под ред. А. М. Кондакова. – 2-е изд., дораб. – М.: Просвещение, 2014.



**Качественные реакции и их использование в школьном курсе химии****Зобова Е.А., Пономаренко А.П.***Студент, 5 курс бакалавриата**Новосибирский государственный педагогический университет, Институт  
естественных и социально-экономических наук, Новосибирск, Россия**E-mail: [rina.world@mail.ru](mailto:rina.world@mail.ru)*

Ежегодно довольно много выпускников сдают единый государственный экзамен (ЕГЭ) по химии, которая является достаточно сложным предметом. Изучение качественных реакций особенно важно для выпускников, поскольку одно из заданий посвящено данному вопросу. Задание 24 в ЕГЭ – «Качественные реакции органических и неорганических соединений» – одно из тех, которые вызывают у школьников затруднения. Согласно статистике выполнения ЕГЭ за 2020-2021 год средний процент выполнения данного задания составил 35%, в 2022 году – 33,7, а в 2023 – 42,2% [1,2].

Поскольку химия, в первую очередь, практическая наука, то в её основе лежит проведение лабораторных и практических работ. Одним из наиболее ярких разделов в изучении химии является химия элементов, в рамках которого возможно проведение большего количества качественных реакций. Под качественными реакциями подразумеваются реакции, которые позволяют установить наличие в растворе того или иного иона.

Нами проанализированы 3 линии учебников по химии (В.В. Еремин с соавторами; Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман; О.С. Габриелян), которые включены в перечень учебников Минпросвещения России [3].

Выявлено, что в каждом из них содержится информация о качественных реакциях, но каждая линия характеризуется тем, что тот или иной аспект выражен в лучшем. Например, в учебнике В.В. Еремина ученики достаточно подробно знакомятся с качественными реакциями, но число лабораторных работ невелико. В учебно-методическом комплексе О.С. Габриеляна рассмотрение качественных реакций осуществляется достаточно поверхностно, а в учебнике Г.Е. Рудзитиса и Ф.Г. Фельдмана изучению качественных реакций отводится большое количество времени, ученики больше специализируются на выполнении лабораторных и практических работ, что позволяет школьникам лучше запоминать информацию, что способствует развитию научно-исследовательского интереса учащихся.

Использование в образовательном процессе качественных реакций способствует тому, что обучающиеся развивают навыки наблюдения, логического и критического мышления, учатся анализировать и сравнивать, развивают практические умения. Благодаря наглядности и простоте использования, качественные реакции являются важнейшей неотъемлемой частью образовательного процесса на уроках химии.

**Литература**

1. Д. Ю. Добротин, Е. Н. Зеня, М. Г. Снастина. Методические рекомендации для учителей, подготовленные на основе анализа типичных ошибок участников ЕГЭ 2023 года по химии. [Электронный ресурс]. URL: [https://doc.fipi.ru/egе/analiticheskie-i-metodicheskie-materialy/2023/hi\\_mr\\_2023.pdf](https://doc.fipi.ru/egе/analiticheskie-i-metodicheskie-materialy/2023/hi_mr_2023.pdf) (дата обращения 19.02.2024).
2. Д. Ю. Добротин. Методические рекомендации для учителей, подготовленные на основе анализа типичных ошибок участников ЕГЭ 2022 года по химии. [Электронный ресурс]. URL: [http://doc.fipi.ru/egе/analiticheskie-i-metodicheskie-materialy/2022/hi\\_mr\\_2022.pdf](http://doc.fipi.ru/egе/analiticheskie-i-metodicheskie-materialy/2022/hi_mr_2022.pdf) (дата обращения: 19.02.2024).
3. Об утверждении федерального перечня учебников, допущенных к использованию при реализации имеющих государственную аккредитацию образовательных программ начального общего, основного общего, среднего общего образования организациями, осуществляющими образовательную деятельность и установления предельного срока использования исключенных учебников: Приказ Минпросвещения Российской Федерации от 21.09.2022 №858 // Минюст России 01.11.2022 №70799.





## **Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) как радиохимический метод лечения онкологий: ретроспектива развития.**

**Каменская Е.А.**

*Студент, 3 курс специалитета*

*Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,*

*Санкт-Петербург, Россия*

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

В настоящее время изучение различных методов лечения онкологических заболеваний – это критически важное направление в областях медицины, химии и биологии вследствие несовершенства существующих методов лечения. Среди прочих методов таргетная терапия, основанные на избирательном воздействии на опухолевые клетки и щадящем отношении к нормальным тканям, всегда представляли большой интерес как для исследований, так и для практического применения.

Таргетная терапия основана на воздействии нейтронов на опухолевые клетки, таким образом, первой важной вехой на пути становления радиохимических методов является само открытие нейтрона в 1932 году Дж. Чедвиком, который сумел доказать, что наблюдавшееся в ряде экспериментов излучение соответствует частицам, не обладающим собственным зарядом, но близкой с протоном массой.

Уже в 1936 году Г. Лочер публикует исследование, в котором описывает биологическое воздействие и терапевтические возможности нейтронов [1]. Именно он предложил базовый принцип бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ), основанный на селективной концентрации бора в опухоли и ее облучении тепловыми нейтронами. В этом контексте следует отметить, что опухолевая ткань получает более высокую дозу облучения, чем нормальная ткань.

Одним из первых применяемых препаратов в БНЗТ были борная кислота и некоторые её производные, которые использовались в клинических испытаниях в 1950-ых и начале 1960-ых годов. В частности, первая попытка была предпринята в 1951 году в США, с использованием Брукхейвенского реактора, однако из-за ряда серьезных побочных эффектов, а именно радиодерматозы, отеки головного мозга, некроз здоровых тканей, испытания были прекращены в 1961 году [2].

Соединения бора второго поколения: ВРА (борфенилаланин) и BSH (борокапнат натрия) появились в 1960-ых годах. Они обладали значительно меньшей токсичностью, дольше сохранялись в опухолях животных по сравнению с родственными молекулами, а накопление бора в здоровых клетках значительно снизилось. Применение борокапната натрия было впервые апробировано в Японии. В ходе исследований было показано, что в течение пяти лет после проведения испытаний выживаемость пациентов составила 58% [3]. Эти соединения в настоящее время используются во многих исследованиях и клинических испытаниях.

Третье поколение бор-содержащих соединений включает в себя комплексы бора с органическими биомолекулами, такими как аминокислоты, ДНК, пептиды и другие, однако БНЗТ с данными агентами доставки бора находится на стадии лабораторного изучения и практически не применяется в клинической практике.

Таким образом, БНЗТ как метод лечения онкологий не является широко применимой, однако в будущем она может стать важной вехой в области лучевой терапии.

### **Литература**

1. Locher G. Biological Effects and Therapeutic Possibilities of Neutrons // Am J Roentgenol. 1936. Vol. 36. P. 1–13.
2. Dymova M.A. et al. Boron neutron capture therapy: Current status and future perspectives // Cancer Commun. 2020. Vol. 40, № 9. P. 406–421.
3. Hatanaka H. Clinical Results of Boron Neutron Capture Therapy // Neutron Beam Design, Development, and Performance for Neutron Capture Therapy. Boston, MA: Springer US, 1990. P. 15–21.



**Братья химики – В.Н. Ипатьев и Л.А. Чугаев****Кочнева И.К.***Студент, 2 курс магистратуры**Пермский Государственный Национальный Исследовательский университет,**химический факультет, Пермь, Россия**E-mail: [inna.kochneva.2000@mail.ru](mailto:inna.kochneva.2000@mail.ru)*

Матерью двух выдающихся русских химиков – Владимира Николаевича Ипатьева (1867–1952) и Льва Александровича Чугаева (1873–1922) была Анна Дмитриевна Глики. Владимир родился в первом браке с Н.М. Ипатьевым, а Лев – во втором браке с А.Ф.Чугаевым. Всего через три года после рождения второго сына Анна Дмитриевна умерла от чахотки. Долгие годы Владимир и Лев не знали, что они братья.

Владимир Николаевич Ипатьев в 1916 г. дослужился до звания генерал-лейтенанта Русской армии, был избран академиком. Во время Первой мировой войны он возглавлял Химический комитет артиллерийского управления, а после войны основал в Петрограде Институт высоких давлений, став основоположником теории катализа при высоких температуре и давлении. В 1930 г. Ипатьев, опасаясь ареста, не вернулся на родину из служебной командировки в США, где впоследствии прожил до самой смерти.

Несмотря на выдающиеся заслуги перед родиной, судьба не была благосклонна к Владимиру Николаевичу. На его долю выпало лишение гражданства СССР и академического звания, переезд в США, борьба с раком. Его монография «Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях», написанная в 1936 г., стала настольной книгой всех химиков-органиков своего времени, однако была запрещена в нашей стране. Безответная любовь к Родине жила в ученом на протяжении всей жизни в США, где он хотя и проработал 21 год, но считал, что это лишь временно.

В.Н. Ипатьев – гений органического синтеза и один из создателей современной нефтехимии, гетерогенного катализа при высоких температурах и давлениях. Благодаря его трудам мы имеем развитую нефтехимическую промышленность: различные масла, высокооктановый бензин, моторные топлива. Все эти направления получили развитие вследствие исследования Ипатьевым каталитического крекинга.

Научная деятельность Льва Александровича Чугаева первоначально была посвящена изучению биохимических процессов, но затем он занялся изучением аналитической химии. Ученый стал первым, кто начал применять в аналитической химии органические реагенты. Именно его имя носит известная на весь мир реакция на ион никеля с диметилглиоксимом. Впоследствии он занимался изучением химии благородных металлов, в частности платиновых металлов. Л.А. Чугаев открыл ряд новых комплексных соединений: диоксииминов, неизвестных до того времени пентаминовых соединений четырехвалентной платины – солей Чугаева.

В 1906 г. Лев Александрович сформулировал правило циклов: наиболее устойчивыми считаются те комплексные соединения, которые содержат пяти- и шестичленные циклы (правило Чугаева). В Петрограде он основал Институт платины, создал отечественную школу химии комплексных соединений.

Близкое общение между братьями началось после переезда Льва Александровича в Петербург в 1909 г. В дальнейшем они состояли в дружеских отношениях и поддерживали друг друга: делились своими открытиями, радовались успехам друг друга.

**Литература**

1. Чугаев, Л.А. Избранные труды: В 3-х т. /Л.А. Чугаев; АН СССР. – М.: Изд-во АН СССР, 1954–1962. – Т. 1. – 1954. – 639 с.

2. Ипатьев, В.Н. Жизнь одного химика. Воспоминания: В 2-х т. / В. Н. Ипатьев. – Нью-Йорк: Рипол Классик, 1945. – Т. 2. 1917.– 58.



**Сравнительный анализ цепочек превращений в заданиях ЕГЭ по химии****Лысенко А.Н.**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

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

Стандартный элемент экзаменационных материалов по химии разного уровня – цепочки взаимопревращений классов органических соединений. В рамках ЕГЭ по химии в демоверсии 2024 г. [1] в части КИМ с открытым ответом таким заданием является тип 32. Для подготовки к экзамену составители рекомендуют открытый банк заданий (ОБЗ) [2], а также популярными являются сборники типовых экзаменационных вариантов (ТЭВ) от издательства «Национальное образование» [3]. Цель данной работы – анализ и сравнение частоты использования различных типов реакций в органических цепочках из вышеназванных источников.

Таблица 1. Частота использования типов реакций в источниках для подготовки к ЕГЭ по химии.

	'Старый' ОБЗ (96 примеров)	'Новый' ОБЗ (68 примеров)	ТЭВ 2023 (30 примеров)	ТЭВ 2024 (30 примеров)
1 по частоте	Дегидрогалогенирование в спирт. р-ре щелочи (46%)	Дегидрогалогенирование в спирт. р-ре щелочи (41%)	Нуклеофильное замещение (53%)	Нуклеофильное замещение (53%)
2 по частоте	Нуклеофильное замещение (38%)	Радикальное галогенирование при $sp^3$ -гибрид. атоме углерода (37%)	Дегидрогалогенирование в спирт. р-ре щелочи <b>И</b> Радикальное галогенирование при $sp^3$ -гибрид. атоме углерода (43%)	Дегидрогалогенирование в спиртовом растворе щелочи <b>И</b> Жесткое окисление кратной С-С связи <b>И</b> Кислотно-основные взаимодействия (37%)
3 по частоте	Радикальное галогенирование при $sp^3$ -гибрид. атоме углерода (35,2%)	Нуклеофильное замещение (32%)	Присоединение водорода к двойной связи углерод-кислород (26%)	Дегидратация спиртов (30%)

Из табл.1 видно, что 1) 'новый' ОБЗ содержит меньше примеров цепочек, чем его 'старый' аналог; 2) во всех случаях часто встречается реакции нуклеофильного замещения и дегидрогалогенирования в спиртовом растворе щелочи; 3) радикальное замещение как популярный тип в ТЭВ 2024 года отсутствует, вместо него на первый план выходят реакции окисления кратных связей и взаимодействие кислот и оснований между собой.

Выполненный анализ поможет учителям и ученикам выпускных классов лучше ориентироваться в материале при подготовке к ЕГЭ и правильно расставить приоритеты при повторении курса органической химии.

**Литература**

- [https://doc.fipi.ru/ege/demoversii-specifikacii-kodifikatory/2024/hi\\_11\\_2024.zip](https://doc.fipi.ru/ege/demoversii-specifikacii-kodifikatory/2024/hi_11_2024.zip) (дата доступа: 30.11.2023.)
- <https://fipi.ru/ege/otkrytyy-bank-zadaniy-ege#!/tab/173765699-4> (дата доступа: 30.11.2023.)
- ЕГЭ. Химия: типовые экзаменационные варианты: 30 вариантов / под ред. Д.Ю. Добротина - Москва: «Национальное образование», 2023, 2024. – 368 с.





**Преподавание основ химической технологии от школы к вузу как элемент формирования химической культуры (ретроспективный анализ за период с 40-х до 90-х годов XX века)**

**Мишина В.М.**

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [valentina.mishina@chemistry.msu.ru](mailto:valentina.mishina@chemistry.msu.ru)*

Трудно представить современную промышленность без химической технологии. Поэтому изучение её основ является неотъемлемой частью химической культуры учащихся. Химическая технология обеспечивает потребности промышленности, имеет огромное значение для решения глобальных проблем человечества – охраны окружающей среды, создания новых материалов и лекарств, повышения энергоэффективности.

Вторая половина XX века ознаменовалась бурным развитием химической науки, призванной решать задачи интенсивно развивающейся химической промышленности. Возникали и начинали стремительно развиваться новые области химии, что заставило высшие учебные заведения и университеты пересмотреть баланс между фундаментальным и специальным обучением, в рамках подготовки специалистов. Следовало расширять программу и следить за развивающимися областями, дополняя курсы необходимой информацией. В 1974 году в МГУ произошло существенное расширение списка специализаций, в частности, появилась «химическая технология» [1]. На тот момент одним из базовых учебников по химии был учебник Некрасова Б.В. «Курс общей химии» [2], появившийся в середине 30-х годов XX века и претерпевший несколько изданий. В последующие годы стала появляться литература, основу которой составляли производство и химическая технология. Поэтому представляется интересным проанализировать некоторые учебные пособия послевоенного предперестроечного периода.

Для анализа основ преподавания химической технологии были выбраны три учебных пособия, изданных в разное время: вышеупомянутый двухтомный учебник Некрасова Б.В., учебник для студентов ПТУ Д.А. Эпштейна [3] и методическое пособие для подготовки учителей Е.И. Тупикина, которое стало обобщением многолетнего опыта автора [4]. Несмотря на то, что пособия имеют разные целевые аудитории, было выявлено, что развитие химических технологий в промышленности за период с 40-х по 90-е годы XX века находило быстрый отклик в учебной литературе, причём для специалистов-химиков как со средним, так и с высшим образованием, а также для будущих учителей химии. Государственный заказ в области подготовки специалистов с высшим и средним химическим технологическим образованием отражался в содержании разделов, посвящённых химической технологии, в учебной литературе по химии от вуза к школе.

*Работа выполняется при участии научного руководителя доцента Тюлькова И.А., Грицюк Я.А. и доцента Богатовой Т.В.*

### **Литература**

1. Грицюк Я.А. Соотношение фундаментального и специального обучения в процессе подготовки специалистов-химиков в МГУ имени М.В.Ломоносова в 1949-1994 гг. // *Философия образования и современность: к 10-летию кафедры философии образования в структуре философского факультета МГУ. Материалы научно-практической конференции (Москва, 22 ноября 2018)*. М.: Философский факультет МГУ, 2018. 252 с.
2. Некрасов Б.В. Курс общей химии в 2 т.: Учебник для втузов. М.: Глав. ред. хим. лит., 1935. 896 с.
3. Эпштейн Д.А. Общая химическая технология: учебник для сред. ПТУ. М.: Химия, 1979. 311 с.
4. Матвеева Э.Ф., Тупикин Е.И. Методика обучения химии. Первоначальные знания по химическим производствам: учебно-методическое пособие для вузов. СПб.: Лань, 2023. 180с.





## Становление Владимира Николаевича Ипатьева как химика-органика

*Огурцова А.Д., Калинин Е.О.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [anya-ogurtsova87@mail.ru](mailto:anya-ogurtsova87@mail.ru)*

Владимир Николаевич Ипатьев – выдающийся русский химик, ученый и преподаватель. Американский химик Фрэнк Уитмор сказал: «Среди многих замечательных химиков Россия дала миру трех выдающихся. Это М.В. Ломоносов, Д.И. Менделеев и В.Н. Ипатьев». Действительно, трудно переоценить вклад данного ученого в мировую науку, а главное в промышленность.

Ипатьев родился в Москве, но позже переехал в Санкт-Петербург, где в 1892 году успешно окончил Михайловскую артиллерийскую академию, что стало его отправной точкой для начала научной карьеры.[1] Владимир Николаевич Ипатьев был одним из самых известных учеников Алексея Евграфовича Фаворского, с 1892 года он работал у него в Санкт-Петербургском университете. И уже в 1895 году он защитил диссертацию, а также получил звание штатного преподавателя академии.[2]

В 1897 году Ипатьев вывел новые методы синтеза непредельных углеводов, доказал строение изопрена.

В 1904 году Владимиром Николаевичем был совершен научный прорыв, он создал «бомбу Ипатьева» - прототип современных реакторов и автоклавов, которые широко применяются в химической промышленности по всему миру и сегодня. Ипатьев впервые осуществил полимеризацию этилена в 1913 году.

Летом 1930 г. Владимир Николаевич отправился на Международный энергетический конгресс в Берлине, после чего отказался возвращаться в СССР и эмигрировал в США, где он стал директором лаборатории химии высоких давлений и профессором Северо-Западного университета в Эванстоуне.

Другим важным открытием в 1936 году стал - каталитический крекинг, позволивший намного поднять выход бензина при переработке нефти. Это изобретение было использовано промышленностью, и в 1935 году компания Shell выпускала продукты с использованием промышленного каталитического крекинга в объеме 3000 м<sup>3</sup>/час.

Еще одним из очень известных открытий Владимира Николаевича является высокооктановый бензин, который позволил самолётам США добиться решающего перевеса в скорости во время Второй мировой войны.

Несмотря на то, что Владимир Николаевич Ипатьев разработал ряд промышленно важных процессов, а также по праву считается одним из основателей нефтехимии в США, в данной работе мы хотим рассказать о его научной деятельности, о его первых шагах в науке и его становлении как химика-органика в России. Стоит также отметить, что в 1890 году В.Н.Ипатьев стал членом Русского Химического общества, интересно проследить становление научных интересов В.Н. по публикациям в Журнале РФХО в 1890-х годах.

### Литература

1. Кузнецов В. И., Владимир Николаевич Ипатьев. Научная биография. — М.: Наука, 1992.
2. В.Н. Ипатьев, Жизнь одного химика, воспоминания, Т. 1, 1945.



**Экспериментальные химические задачи****Пономаренко А.П., Зобова Е.А.***Студент, 5 курс бакалавриата**Новосибирский государственный педагогический университет,**Институт естественных и социально-экономических наук, Новосибирск, Россия**E-mail: [gelchaponomarenko25@gmail.com](mailto:gelchaponomarenko25@gmail.com)*

Современная система образования направлена на развитие практических умений и навыков, так как именно при выполнении практических работ обучающиеся обобщают, систематизируют, углубляют и закрепляют полученные теоретические знания, т.е. происходит формирование химической компетентности. Одним из средств формирования химической компетентности являются экспериментальные задачи. При решении экспериментальных задач у обучающихся осуществляется принцип связи обучения с практикой, жизнью, профессиональной ориентацией, а также происходит формирование таких качеств как трудолюбие, целеустремлённость, аккуратность и внимательность.

Экспериментальная химическая задача – своеобразная модель проблемной ситуации, решение которой требует как мыслительных, так и практических действий, которые основаны на знании законов, теорий и методов химии. В ходе решения таких задач, школьники продолжают совершенствовать умения в проведении химических опытов, расширяют и углубляют знания по химии, а также формируют навыки самостоятельной работы, приучаются к аккуратности, учатся быть внимательными и наблюдательными [1].

На сегодняшний день единый государственный экзамен по химии является одним из востребованных при поступлении в медвузы. В тоже время он один из самых сложных. На экзамене выпускник кроме знания фактического материала, должен показать также умения применять полученные знания: выполнять цепочки химических превращений, а также решать не только расчётные, но и экспериментальные задачи.

В контрольно-измерительных материалах экспериментальные задачи встречаются в заданиях 25 (в задании может встретиться правила работы в лаборатории, знание химической посуды и техники выполнения химического эксперимента; также часто это задание посвящено получению серной кислоты, аммиака, метанола), 31 (нужно написать уравнения реакции исходя из текстового описания химического эксперимента), 33 (кроме определения молекулярной формулы вещества, исходя из дополнительных данных о химических свойствах неизвестного вещества, необходимо определить структурную формулу вещества, однозначно описывающую его свойства) и 34 (в большей части задание является расчётной задачей, но экспериментальный элемент присутствует – знание химических свойств веществ) [2]. Также задания 31, 33 и 34 являются теми, в которых выпускники допускают больше всего ошибок.

Экспериментальные задачи являются неотъемлемой частью изучения химии в школе. На примере решения экспериментальных задач школьники убеждаются в том, что химический эксперимент является методом проверки предположений, что все явления окружающего мира взаимосвязаны и могут быть познаны на основе законов химии.

**Литература**

1. Мередов Ч. Х. Экспериментальные задачи как средство формирования предметной компетентности при обучении химии // Педагогика и современное образование: традиции, опыт и инновации: сборник статей XVIII Международной научно-практической конференции, Пенза, 25 ноября 2022 года. – Пенза: Наука и Просвещение (ИП Гуляев Г.Ю.), 2022. С. 45-47.
2. Добротин Д. Ю., Зеня Е. Н., Снастина М. Г. Методические рекомендации для учителей, подготовленные на основе анализа типичных ошибок участников ЕГЭ 2023 года по химии. URL: [https://doc.fipi.ru/ege/analiticheskie-i-metodicheskie-materialy/2023/hi\\_mr\\_2023](https://doc.fipi.ru/ege/analiticheskie-i-metodicheskie-materialy/2023/hi_mr_2023) (дата обращения: 27.02.2024).



**Р. Вудворд – выдающийся органик, лауреат Нобелевской премии по химии 1965 г.****Сидорова А.Е.***Студент, 5 курс специалитета**Пермский государственный национальный исследовательский университет,**химический факультет, Пермь, Россия**E-mail: [sidorovaae3004@yandex.ru](mailto:sidorovaae3004@yandex.ru)*

Роберт Вудворд (1917–1979) – крупнейший специалист XX в. в области синтетической и структурной органической химии, новатор в области методов анализа. Он провел около 20 сложных направленных синтезов природных продуктов, которые до него представлялись неосуществимыми.

Во всех своих исследованиях Вудворд широко пользовался разнообразными физическими и физико-химическими методами, был пионером в применении УФ- и ИК-спектроскопии. В 1941 г. он предложил "правила Вудворда" для определения батохромного эффекта алкильных заместителей в сопряженных диенах, применение которых для определения структур, в частности стероидов, было революционным.

Научными интересами учёного были установление структуры и синтез алкалоидов: семпервина (1949), лизергиновой кислоты (1956), резерпина (1956), колхицина (1963). В 1944 г. Вудворд и В. Деринг синтезировали алкалоид хинин. Здесь впервые проявился метод Вудворда – от простого к сложному. Сначала формируется углеродный скелет, который затем «обвешивается» функциональными группами. В 1954 г. была установлена структура стрихнина и осуществлён его синтез совместно с Р. Робинсоном.

Вудворд также занимался синтезом стероидов: кортизона (1951) и холестерина (1951). В этих работах учёный успешно применил свой метод последовательного наращивания углеродной цепи с образованием каждый раз нового асимметрического центра с последующим отбором необходимого стереоизомера.

Вудворд был одним из тех, кто определил сэндвичевую структуру ферроцена (1952), что положило начало индустриального использования металлоорганической химии. Определение структуры антибиотика тетрациклин (1953) на основе скрупулёзного анализа большого числа экспериментальных данных проложило путь к производным тетрациклина, часть которых и по сей день активно применяется.

Намеченное введение необходимых групп, перемещение связей, формирование циклического фрагмента в нужном месте создало основу для синтеза новых, неизвестных природе веществ, обладающих различными полезными свойствами, и было реализовано Вудвордом в синтезе пигментов хлорофиллов А и В (1960).

В ходе синтеза витамина В<sub>12</sub> (1972) Вудворд пришел к выводу, что для объяснения наблюдаемых результатов должны действовать электронные эффекты. Синтез включал почти 100 стадий, каждая из которых тщательно планировалась. Основываясь на наблюдениях, сделанных в ходе синтеза В<sub>12</sub>, Вудворд совместно с Р. Гофманом разработали правила сохранения орбитальной симметрии (1965) для согласованных реакций.

В 1965 г. Вудворд получил Нобелевскую премию по химии с весьма оригинальной формулировкой: «За выдающийся вклад в искусство органического синтеза». Шведский органик Арне Фредга так охарактеризовал деятельность Вудворда: «Иногда говорят, что органический синтез представляет собой одновременно точную науку и изящное искусство. Здесь неоспоримый мастер – Природа. Но я осмелюсь утверждать, что лауреат премии нынешнего года доктор Вудворд по праву занимает второе место».

**Литература**

1. Wallace D.B., Gruber H.E. Creative people at work: twelve cognitive case studies // Oxford University Press, 1989. P.227–255.
2. Benfey O.T., Morris P.J.T. Robert Burns Woodward: Architect and Artist in the World of Molecules. Philadelphia: Chemical Heritage Foundation, 2001. 470 p.
3. Halford B. Remembering organic chemistry legend Robert Burns Woodward // Chemical and engineering news, 2017. Vol. 95, №15. P. 28–34.



**Дмитрий Николаевич Полубояринов. Развитие керамической отрасли.****Сотников М.А***Студент, 3 курс бакалавриата**Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,**Москва, Россия**E-mail: [misha.0403@yandex.ru](mailto:misha.0403@yandex.ru)*

Данная работа посвящена Дмитрию Николаевичу Полубояринову, в работе рассматриваются научные исследования, проведённые лично Полубояриновым или по его инициативе.

Д.Н. Полубояринов – заслуженный деятель науки и техники РСФСР, автор около 500 научных работ, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, заведовал кафедрой в течение 31 года.

За это время кафедра керамики интенсивно развивалась, особенно в послевоенный период, что было связано с необходимостью решения новых задач, стоящих перед отечественной наукой и промышленностью, переживавшими подлинную научно-техническую революцию.

Родился Дмитрий Николаевич в 1899 году в городе Ростов Ярославской губернии, из дворян. Отец, Николай Николаевич Полубояринов, служил земским начальником 1-го участка Ростовского уезда [2]. В 1918 году поступил на химический факультет МВТУ, но был мобилизован, во время Гражданской войны служил военным топографом в рядах Красной армии. В 1921–1928 годах учился в МВТУ. В 1931–1938 годах возглавлял сектор шамотных огнеупорных материалов Всесоюзного института огнеупоров и кислотоупоров. С 1932 года преподавал в Московском институте силикатов и строительных материалов, который позднее стал частью Московского химико-технологического института имени Д.И. Менделеева. В 1937 году назначен заместителем заведующего кафедрой керамики и огнеупоров академика Е.И Орлова, в этом же году защитил кандидатскую диссертацию. В 1940 году утверждён в звании профессора и в учёной степени доктора технических наук. В 1943—1974 годах заведовал кафедрой керамики и огнеупоров МХТИ им. Менделеева [2].

**Научно-педагогическая школа Полубояринова**

В период, когда Дмитрий Николаевич руководил кафедрой керамики и огнеупоров, на кафедре протекало становление научно-педагогической школы как ведущего научного центра страны в области технологии керамики и огнеупоров. Школа Д.Н. Полубояринова осуществила переход от традиционной керамики к исследованиям в области технической керамики и специальных огнеупоров для актуальных направлений, связанных с наиболее прогрессивными областями науки и техники.

Научные работы, выполненные Полубояриновым и его учениками, внесли крупный вклад в развитие технологии огнеупоров и изделий технической керамики на основе высокоогнеупорных оксидов:  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $BeO$  и пр., а также ряда бескислородных соединений:  $Si_3N_4$ ,  $AlN$ ,  $BN$ ,  $SiC$ ,  $C$ . [3].

**Литература**

1. Лукин Е.С., Беляков А.В., Макаров Н.А., Лемешев Д.О., Вартамян М.А., Евтеев А.А., Иконников К.И., Скачков Е.А. Дмитрий Николаевич Полубояринов (1899 – 1975) // У истоков отечественной огнеупорной промышленности. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. Издательский центр. 2009. 394 с.
2. Полубояринов, Дмитрий Николаевич // Википедия. [сайт]. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Полубояринов,\\_Дмитрий\\_Николаевич](https://ru.wikipedia.org/wiki/Полубояринов,_Дмитрий_Николаевич).
3. Андреев Б.М. и др. Научно-педагогические школы Менделеевского университета. М., 2008. 408 с.



**История лаборатории коллоидной химии химического ф-та МГУ им. Ломоносова****Тагирова М.Р.***Студент, 3 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [tagirova5353@yandex.ru](mailto:tagirova5353@yandex.ru)*

Лаборатория коллоидной химии существовала в составе кафедры физической химии с момента основания химического факультета МГУ (приказ №26 от 26.02.1930 г.). В 1933 г. она выделилась в отдельную кафедру коллоидной химии и составляла ее единственную лабораторию вплоть до образования лаборатории физико-химической механики твердых тел в 1989 г. (приказ №240 от 25.09.1989).

Цель работы – рассмотреть научную деятельность лаборатории коллоидной химии, в особенности послевоенного времени, в общих чертах по научным группам.

Первый заведующий кафедрой В.А.Наумов изучал конденсационные методы получения коллоидных систем, структурообразование и набухание дисперсных структур [1]. Следующий зав.каф. А.И. Рабинович развивал электрохимические исследования в области коллоидных систем, установил связь между адсорбцией ионов и стабильностью коллоидных систем. Именно в этот период был заложен фундамент университетской коллоидной химии.

И.Н. Путилова исследовала устройство коллоидных систем, теорию мембранного равновесия, сольватацию частиц. В 1942 г. синтезировала препарат «Уникол» – ингибитор кислотной коррозии, получивший широкое применение на фронте.

В 1942 г. зав.каф. стал П.А. Ребиндер. Он создал основные научные принципы кафедры, выдвинул на первый план значение поверхностных явлений в коллоидных системах, что сыграло исключительно важную роль в развитии этой науки в XX веке.

**Научные группы НИИ коллоидной химии послевоенного времени:**

1) Структурообразование. О.И. Лукьянова – изучение твердения минеральных вяжущих, влияния добавок разных концентраций на характеристику цементов. Е.Е. Сегалова – структурно-механические свойства дисперсных систем как моделей консистентных смазок. Е.П. Андреева, Н.П. Стукалова – морозостойкие цементы. Е.А. Амелина – твердение гипса, контактные взаимодействия частиц в дисперсных системах [2].

2) З.Н. Маркина – изучение ПАВ: закономерности в ряду ПАВ, особенности ПАВ, точки Крафта, мицеллообразование.

3) В.Н. Измайлова – закономерности распределения и переноса полиэлектролитов в граничащих фазах, адсорбцию белков на межфазных границах, строение адсорбционных слоев белков, методики извлечения белков при пенном сепарировании и др.

4) Экологические исследования в коллоидной химии: О.И. Лукьянова – изучение пыли, донных осадков. Е.В. Лазарева, А.М. Парфенова – перенос коллоидного вещества из рек в море, осадконакопление, влияние гуминовых веществ на свойства дисперсных систем.

**Сейчас в лаборатории 4 научных направления:**

1. Жидкофазные дисперсные системы для трансдермальной доставки лекарств

2. Смачивание и адсорбционное модифицирование поверхностей твердых тел

3. Композиционные покрытия на основе наноструктурированного углерода и металлокерамики

4. Поверхностная удельная активность белков и смеси ПАВ на межфазных границах

*Автор выражает благодарность за беседу об истории кафедры Богдановой Ю.Г., Должниковой В.Д., Парфеновой А.М., Матвеевко В.Н.*

**Литература:**

1. А.Г. Рябухин, Г.В. Брянцева. Профессора Московского университета. 1755-2004. Биографический словарь. М.: Издательство МГУ, 2005. 768 с.

2. Женщины-химики: биографический портрет, вклад в образование и науку, признание / Отв. ред. акад. В.В. Лунин, М.: Янус-К, 2013. 440 с.





## Трёхмерное наглядное пособие по Периодической системе химических элементов

Д.И. Менделеева

Турянский Я.М.<sup>1</sup>, Кудан П.В.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс специалитета

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

<sup>2</sup>Научно-исследовательский центр компании «Аквахром», Москва, Россия

E-mail: [yarostur1@gmail.com](mailto:yarostur1@gmail.com)

Впервые представлено трёхмерное наглядное пособие по Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева в форме цилиндра, отображающего номера периодов и информацию о s-элементах, а также трех плоскостей, отображающих информацию о p-, d- и f-элементах (Рис.1).

Обсуждены лежащие в основе геометрии представленного наглядного пособия рекомендации Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) о возможных способах графического выражения Периодической системы в части отображения лантаноидов и актиноидов, разработанные в рамках проекта под председательством Эрика Роберта Скерри [1].

Показаны преимущества использования формы цилиндра и трех плоскостей для демонстрации периодичности, выражением которой является Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева. С использованием макета наглядно продемонстрированы причины, по которым двухэлектронный s-элемент гелий обладает свойствами благородного газа, характерными для восьмиэлектронных p-элементов. Продемонстрирована повышенная прочность конструкции, необходимая для ее использования в качестве наглядного пособия.

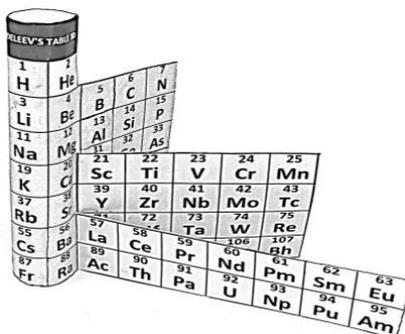


Рис. 1. Общий вид трёхмерного наглядного пособия

Авторы считают, что новое трёхмерное наглядное пособие будет полезным учителям школ и преподавателям вузов в осуществлении ими учебного процесса.

### Литература

1. Scerri E.R. Discussion on Group 3 of the Periodic Table // Chemistry International. 2021. Vol. 43. N. 1 . P. 31-34.



## Зарождение метода лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии в СССР

*Червяков А.А.*

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [anton049886@gmail.com](mailto:anton049886@gmail.com)*

Изобретение лазера в 1960 г. привело ко многим сопутствующим технологическим результатам. Лазеры, в силу уникальных свойств создаваемого ими излучения, зарекомендовали себя как в быту, так и в науке и технологии. Так, внедрение лазера в спектроскопические методы анализа способствовало появлению нового метода анализа – лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС). Несмотря на относительную “молодость” метода, в историко-химической литературе уже имеются работы, описывающие становление ЛИЭС, однако все они посвящены истории метода либо в целом в мире [1], либо в конкретной стране [2]. Развитие метода ЛИЭС в СССР и странах постсоветского пространства практически не описано.

В 1960-х годах лазер был в новинку, и первые работы с ним были из разряда “Для чего мы можем его использовать?”. Тем не менее, в этот период уже появились статьи, где открылись потенциальные возможности для применения лазера в спектральном анализе. Так, благодаря исследованиям Ю.П. Райзера в области лазерной плазмы появилась потенциальная возможность создания устойчивой, пространственно локализованной плазмы в свободном воздухе, а с помощью экспериментов, проведённых научной группой под руководством А.В. Карякина, уже можно было в какой-то степени моделировать процессы лазерного пробоя на поверхности твёрдых тел и иметь представление о возможном составе продуктов пробоя.

В 1970-1980-х гг. предприняты первые попытки применения лазерной плазмы в спектральном анализе. В частности, Е.Б. Беляев и Ю.Д. Копытин занимались лазерным спектроскопическим анализом аэрозолей. Кульминацией их работ стало испытание собранного ими же спектроскопического аэрозольного лидара на основе СО<sub>2</sub>-лазера для дистанционного анализа. Изучение физики лазерной плазмы научной группой под руководством С.М. Першина показало все преимущества двухимпульсного режима работы лазера; с помощью второго импульса удалось достичь увеличения аналитического сигнала в 6-8 раз.

Несмотря на все достижения, развитие метода не только в СССР, но и во всём мире тормозила слабо развитая система детектирования излучения, которая регистрировала не только интенсивность спектральных линий, но и фон, что снижало чувствительность определения. Проблема очень сильного фона касалась большей части работ этой эпохи. Впоследствии преодоление данной проблемы способствовало прорыву в развитии метода и его становлению как аналитического.

### Литература

1. Radziemski L., Cremers D. A brief history of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012. V.87, P. 3-10.
2. Zhe Wang, Ting-Bi Yuan, Zong-Yu Hou, Wei-Dong Zhou, Ji-Dong Lu, Hong-Bin Ding, Xiao-Yan Zeng. Laser-induced breakdown spectroscopy in China // Front. Phys., 2013. V.9. P. 419-438.





## Спектральный анализ. История открытия и первые применения

*Черемных Н.А.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,*

*химический факультет, Пермь, Россия*

*E-mail: [natalia.cheremnyh2017@yandex.ru](mailto:natalia.cheremnyh2017@yandex.ru)*

Открытие спектрального анализа было подготовлено классическими исследованиями Ньютона, Волластона, Фраунгофера и других ученых. И. Ньютон открыл первый спектр с помощью опыта со стеклянной призмой. Ф.В. Гершель исследовал инфракрасную часть спектра и открыл инфракрасные лучи. И.В. Риттер обнаружил ультрафиолетовую область спектра У.Х. Волластон установил, что солнечный спектр пересечен несколькими темными линиями, а также открыл линейный спектр газов. И. Фраунгофер открыл темные линии солнечного спектра (фраунгоферовы линии). Ф. Тальбот продемонстрировал, что элементы можно идентифицировать по их спектрам. Л. Фуко обратил внимание на то, что в солнечном спектре постоянно присутствует яркая желтая линия. У.Сван определил, что желтая линия, встречающаяся в спектрах пламени, всегда принадлежит натрию.

Истинными основателями спектрального анализа стали немецкие ученые Густав Кирхгоф и Роберт Бунзен. Ученые работали с тремя щелочными металлами – литием, натрием и калием и тремя щелочноземельными металлами – кальцием, стронцием и барием. Исследуемые соли они вводили в бесцветное пламя бунзеновской газовой горелки, вследствие чего стало возможным определение состава веществ по цвету пламени. В дальнейшем, изучая спектр Солнца, Кирхгоф отчетливо увидел, что черная фраунгоферова линия D стоит на том же месте, где и желтая линия натрия, в связи с чем ученый пришел к выводу, что на Солнце есть натрий. В 1860 г. Бунзен и Кирхгоф с помощью спектрального анализа открыли 2 новых элемента: цезий и рубидий. Cs – цезий от caesius, что означает «небесно-голубой», поскольку в эмиссионном спектре можно было наблюдать голубую линию. Rb – рубидий от rubidus, что означает «насыщенно красный» из-за красной линии в спектре.

В. Крукс в 1861 г., изучая спектры сернокислого ила, обнаружил характерную зеленую линию. Новый элемент он назвал таллием от слова таллос, означающее «молодая зеленая ветвь». В 1863 г. Ф. Рейх и И.Рихтер, анализируя образцы цинковых руд, обнаружили новый элемент индий, названный по цвету характерной синей (индиговой) спектральной линии. П.Лекок де Буабодран в 1875 г., исследуя спектры образца цинковой обманки, выявил две новые фиолетовые линии, свидетельствующие о присутствии в минерале неизвестного элемента, который был назван галлием, от древнелатинского названия Франции – родины первооткрывателя. Н.Локьер, исследуя свет, излучаемый протуберанцами – выбросах плазмы с поверхности Солнца, обнаружил ряд неизвестных спектральных линий нового элемента, который назвал гелием, от греческого helios – «Солнце».

Методы спектрального анализа в дальнейшем получили широкое распространение в различных областях деятельности. Наряду с традиционным использованием в металлургии для анализа металлов и сплавов, в химии, в геологии, археологии, спектральный анализ находит применение также в таких областях как экология, пищевая промышленность, сельское хозяйство, медицина и др.

### Литература

1. Шпольский Э.В. Столетие спектрального анализа // Успехи физических наук. 1959. Т. 69, № 4. С. 657-678.
2. Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д. Как были открыты химические элементы. М.: Просвещение, 1980. 224 с.





**К 140-летию со дня рождения Ф.Ф. Кошелева – основателя научной школы  
технологии переработки резины  
Шляпцева М.Д.**

*Аспирант, 3 год обучения*

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

*E-mail: [maria.shlyaptseva@ya.ru](mailto:maria.shlyaptseva@ya.ru)*

Фёдор Фёдорович Кошелев – профессор, к.т.н., учёный с мировым именем в области синтеза и переработки каучука, крупный инженер-производственник, основатель научной школы технологии переработки резины. В 1939-1966 гг. – заведующий кафедрой технологии резины в МИТХТ (в настоящее время «Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф.Кошелева» ИТХТ им. М.В.Ломоносова РТУ МИРЭА).

Родился 5 октября 1884 года в г. Осташкове Тверской губернии в семье мещанина. В 10 лет поступил в гимназию в Новгороде, после окончания которой в 1900 г. поступил в Императорский С.-Петербургский университет на физико-математический факультет. В 1912 г., после окончания университета, поступил на завод «Треугольник» в лабораторию по синтезу каучука, где работой руководил вначале профессор Остромысленский И.И., а потом профессор Бызов Б.В. В книге [1] ими был предложен новый способ синтеза каучуков «через мирценоподобный углеводород, содержащий десять атомов углерода».

С 1914 г. был начальником ряда производств завода (прорезиненных тканей, изготовления азростатов и др.). В 1922 г. был командирован в Англию и Голландию на приёмку закупаемого НК. По возвращении в 1924 г. начал работать на заводе в качестве начальника шинного завода. В 1928 г. его проект типового шинного завода был удостоен 2-й Всесоюзной премии. В 1929 г. опубликовал первую книгу по технологии резины [2].

В 1939 г. был избран Учёным советом Института тонкой химической технологии на должность заведующего кафедрой технологии резины, которую занимал до 1966 г. В 1943 г. утверждён в учёном звании профессора. Обладая обширным многолетним опытом работы в резиновой промышленности, Фёдор Фёдорович за время работы в МИТХТ проявлял себя высокоэрудированным лектором и педагогом. В 1951 г. впервые в СССР был издан учебник по технологии резины для химико-технологических вузов [3], переведённый на 20 иностранных языков. Под его руководством были разработаны учебные планы и программы подготовки специалистов инженеров-химиков-технологов для резиновой и смежных областей промышленности.

Научная деятельность профессора Ф.Ф. Кошелева развёртывалась в направлении решения коренных, практических задач резиновой промышленности. Значительные работы посвящены разработке конструкций и процессов построения рецептур резиновых шин и освоения синтетических каучуков в резиновой промышленности. Ф.Ф. Кошелев стал инициатором исследования в СССР проблемы старения и утомления каучуков и резин в процессе хранения и эксплуатации. Он – основатель направления «Электропроводящие резины». Под руководством Ф.Ф. Кошелева проведены систематические исследования крепления резины к металлам. В 1945 году награждён орденом «ТКЗ» за разработку клея для обрешивания катков танка Т-34.

На протяжении всей научно-исследовательской и педагогической деятельности Ф.Ф. Кошелев был тесно связан с промышленностью, являлся членом Технического совета Госкомитета по химии, членом Учёного совета НИИ шинной промышленности, научным руководителем лаборатории проблем высшей школы МИТХТ.

*Автор выражает благодарность д.т.н., профессору, заведующему кафедрой ХТПЭ РТУ МИРЭА Люсовой Л.Р. за оказанную помощь при подготовке доклада.*

#### **Литература**

1. Остромысленский И.И. Каучук и его аналоги. М.: тип. Рус. т-ва, 1913. 54 с.
2. Кошелев Ф.Ф. Краткий курс резинового производства. Л.: Ленингр. правда, 1929. 88 с.
3. Кошелев Ф.Ф. Технология резины. М.-Л.: Госхимиздат, 1951. 500 с.



**Вклад алхимии в развитие химии как современной науки****Ядрышникова А. Н., Олейник А. С.***Студент, 2 курс бакалавриата**Новосибирский государственный педагогический университет, институт  
естественных и социально-экономических наук, Новосибирск, Россия**E-mail: [yadryshnikova.433@mail.ru](mailto:yadryshnikova.433@mail.ru)*

Химией в древности называли искусство превращать обыкновенные металлы в золото и серебро, в их сплавы [1]. Сейчас определение химии в широком смысле выглядит так: химия – это наука о веществах и их превращениях. Таким образом, видно, что смысл остался прежним, но благодаря многовековому развитию науки, стал глубже.

Считается, что химия зародилась как ремесло в Древнем Египте, попутно развиваясь в Древней Греции и на Востоке. Но античная наука о веществе на пути к науке Бойля-Лавуазье нуждалась в посреднике, которым выступила алхимия, осуществившая синтез ремесленной и натурфилософской традиций [2]. С IV века н. э., в течение тысячелетия, алхимики предпринимали попытки получить золото, найти эликсир долголетия и универсальный растворитель – алкагест. В процессе поисков адепты разрешали многие практические задачи – они заложили фундамент для создания химии [1].

Алхимики следовали многим законам, один из которых гласит: «То, что вверху, аналогично тому, что внизу». Каждая вещь подобна другим, а человек – микрокосм. Исходя из этого, алхимики заключили, что в перегонном кубе можно, подражая природе, воссоздать процесс, протекающий в земле и приводящий к образованию металлов. С этой целью алхимики проводили множество операций, длившихся порою до нескольких лет. Часто адепт во время поисков умирал, а его ученики оспаривали право продолжать дело [3].

В процессе исследований алхимики применяли ряд способов обработки веществ, применявшихся еще в химических ремеслах: обжиг, плавление, кипячение, перегонка, фильтрование, кристаллизация и другие. Позже данные способы вошли в практику современных химических лабораторий. Так же алхимики использовали различную химическую посуду, частично дошедшую до наших дней.

Алхимическая наука не обладала явной точностью. Например, побелевшая от паров мышьяка медь считалась серебром. Ясность также не была главной чертой алхимиков, в частности, Разес советовал: «Возьми некоторое количество чего твоей душе угодно» [3].

Несмотря на это, алхимики углубили познания в области металлургии, приготовлении стекла, нашли лучшие способы получения одних и открыли другие химические соединения (азотная кислота, царская водка, селитра), заложили основы атомистики, хотя они были еще довольно туманны и имели малое значение для атомистического учения.

В период объединения и обобщения химических знаний обнаружилась тщетность стремлений алхимиков, особенно благодаря успехам техники. Химия стала приобретать более самостоятельный характер, поскольку Парацельсом стала рассматриваться как вспомогательная медицинская наука в ятрохимический период [1]. В результате, алхимия помогла осуществить кардинальные преобразования химических ремесел в систему химической технологии (Агрикола, Палисси), а схоластико-мистических умозрений насчет вещества – в атомно-молекулярное учение XVII-XVIII веков (Бойль, Лавуазье, Дальтон) [2].

**Литература**

1. Джуа М. История химии / под ред. С. А. Погодина; пер. с итал. Г. В. Быкова. М.: Мир, 1975. 477 с.
2. Всеобщая история химии. Возникновение и развитие химии с древнейших времён до XVII века / под ред. Ю. И. Соловьева. М.: Наука, 1983. 399 с.
3. Маркар Р. Краткая история химии и алхимии от Гермеса до Лавуазье / пер. с фр. В. Каспарова. М.: Энигма, 2014. 240 с.



**Поле чудес «Качественные реакции неметаллов»****Яшкина А.О., Зимняков А.М.***Студент, 2 курс магистратуры**Пензенский государственный университет, Педагогический институт им. В.Г. Белинского, факультет физико-математических и естественных наук, Пенза, Россия.**E-mail: [V-a-r-e-s-h-k-a@yandex.ru](mailto:V-a-r-e-s-h-k-a@yandex.ru)*

Поле чудес – одна из форм интеллектуальной игры, задачей которого является расшифровать загаданное ведущим слово. Игра может быть использована как по конкретной тематике, так и по различным темам. В данной статье игра «Поле чудес» направлена на повторение и закрепление знаний по теме «Качественные реакции неметаллов» в игровой форме.

Игра в основном ориентирована на учеников восьмого класса. Такой урок способствует повышению успеваемости, т.к. ученики начинают больше углубляться в тему и разбираться в ней, не желая подвести свою команду, свой коллектив. При этом, развивается логическое мышление и увеличивается интерес к предмету. Учащиеся с большим азартом подходят к делу, желая победить и получить приз.

**Цели:**

**Образовательные:** Изучить и повторить качественные реакции неметаллов, их свойства. Научить владеть полученными знаниями, применяя их в нестандартной ситуации.

**Развивающие:** научить анализировать, самостоятельно определять порядок действий, делать выводы.

**Воспитательные:** научиться работать в коллективе, учитывать мнение других и брать на себя ответственность.

По итогам игры команда, набравшая наибольшее количество очков, выигрывает. По желанию, можно увеличить количество вопросов или раундов, в зависимости от интенсивности самой игры и заинтересованности учащихся. Также можно не разделять участников по командам, тогда у каждого будет итоговый личный результат [2].

**Литература**

1. Вернигора А.Н. Химические методы анализа: лабораторный практикум : учебно-методическое пособие / А. Н. Вернигора, О.В. Зорькина. Пенза: Изд-во ПГУ, 2014. 141 с.
2. Ярошевская И. Х. Новые формы и методы работы с детьми во внеурочное время / Дополнительное образование и воспитание, 2012. № 9. С. 13-17.





## 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:

Локтева Екатерина Сергеевна, *д.х.н., проф. (председатель)*

Клоков Сергей Вадимович, *к.х.н., м.н.с. (секретарь)*

Ростовщикова Татьяна Николаевна, *д.х.н., в.н.с.*

Тарханова Ирина Геннадьевна, *д.х.н., в.н.с.*

Голубина Елена Владимировна, *к.х.н., доц.*

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

Каплин Игорь Юрьевич, *к.х.н., ст. преп.*

Пономарёва Ольга Александровна, *к.х.н., в.н.с.*

Атякшева Лариса Федоровна, *к.х.н., с.н.с.*

Кустов Александр Леонидович, *к.х.н., с.н.с.*

Никифоров Александр Игоревич, *к.х.н., н.с.*



## Изучение процесса гидрирования бензола и его гомологов на наноструктурированных никелевых катализаторах

*Антонова П.Е., Лагутин М.А.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Волгоградский государственный технический университет, химико-технологический университет, Волгоград, Россия*

*E-mail: [polina\\_antonova\\_2000@mail.ru](mailto:polina_antonova_2000@mail.ru)*

В работе был изучен процесс гидрирования бензола и его гомологов на новом наноструктурированном никелевом катализаторе в газовой фазе при атмосферном давлении.

В настоящее время гидрирование ароматических соединений является актуальным научным направлением в органическом синтезе и нефтехимической промышленности. Так гидрированием бензола получают широко используемый в промышленности циклогексан, который является промежуточным веществом при производстве синтетических волокон нейлона и капрона. Получение метилциклогексана гидрированием толуола нашло свое применение в топливной промышленности, а гидрирование ксилолов актуально для производства различных растворителей в органической химии [1-3].

На данный момент применяемые катализаторы имеют ряд недостатков таких как: применение высоких температур, избыточное давление, сложность приготовления или высокую стоимость [4].

Катализатор готовится методом пропитки носителя водным раствором гексагидрата никеля с последующим химическим восстановлением активной фазы. Процесс гидрирования бензола и его гомологов осуществляется в соответствии со схемой:

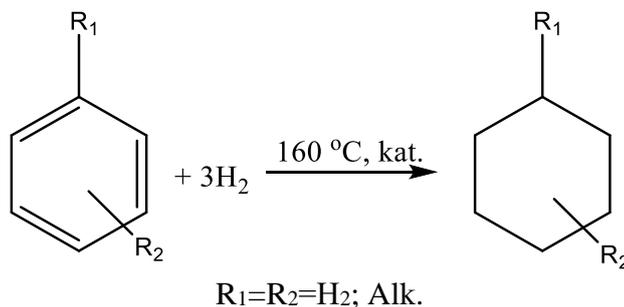


Схема 1. Синтез бензола и его гомологов

Синтезированный нами катализатор позволяет селективно проводить процесс гидрирования бензола и его гомологов при атмосферном давлении и в интервале температур от 120 до 160 °С. Выход и конверсия при использовании разработанного катализатора достигает 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.



## Гетерогенные катализаторы на основе пористых ароматических каркасов в реакциях аэробного окисления азотсодержащих субстратов

*Арзяева Н.В., Акопян А.В.*

*Аспирант, 3 год обучения*

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

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

Современные экологические требования к моторным топливам ограничивают содержание в них ароматических углеводородов и серосодержащих соединений. При этом в связи с возрастанием количества сернистых соединений в добываемом сырье традиционной технологией гидроочистки не всегда удается достичь снижения содержания серы в нефтяных фракциях до требуемых значений. В то же время азотсодержащие соединения также негативно влияют на характеристики моторных топлив и катализаторов нефтепереработки, отравляя катализаторы процесса. В ряде случаев при высоком содержании азотсодержащих соединений, возникает необходимость в проведении предварительной очистки от азота.

На данный момент отсутствуют требования к содержанию азота, но его наличие в моторных топливах косвенно регулируется рядом характеристик: содержание смол, стабильность при хранении, термостойкость. Также азот-содержащие соединения в каталитическом процессе конкурируют с серосодержащими соединениями за активные центры катализатора, что приводит к значительному снижению эффективности любого процесса переработки. Как следствие, необходимо повышать температуру и давление, ужесточать условия процесса для получения продуктов, которые будут соответствовать современным эко-стандартам.

Актуальной является разработка гетерогенных катализаторов на основе органических аналогов молекулярных сит – пористые ароматические каркасы. Их гидрофобная структура позволяет упростить перенос органических субстратов в поры катализатора, а также их упорядоченная структура может влиять на селективность процесса. В настоящей работе приведен синтез новых катализаторов на основе полиоксометаллата типа Андерсона на мезопористом носителе PAF-30.

Было изучено влияние на остаточное содержание азота в модельном топливе температуры реакции, дозировки катализатора, скорости потока воздуха. Подобраны оптимальные условия аэробного окисления модельных топлив, содержащих различные классы азотсодержащих соединений. Наилучшие результаты конверсии карбазола получены при мольном соотношении  $Mo:N = 1:30$ ,  $T = 130\text{ }^{\circ}C$ , за 4 часа – окисление карбазола составляет 20 %. Такие результаты были получены впервые, показана возможность окисления азот-содержащих в аэробных условиях, а также в смеси с серосодержащими соединениями.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10044, <https://rscf.ru/project/22-79-10044/>*





## Влияние носителя на активность хромоксидных катализаторов в реакции дегидрирования бутана в присутствии CO<sub>2</sub>

*Байбурский В.Л., Тедеева М.А.*

*Студент, 6 курса специалитета*

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

*E-mail: vovov.325@gmail.com*

Производство олефинов с низкой молекулярной массой, таких как бутены (бутен-1, цис- и транс-бутен-2, бутadiен), путем дегидрирования н-бутана представляет большой промышленный интерес. Однако реакция прямого дегидрирования низших алканов термодинамически ограничена и сильно эндотермична. Кроме этого, существуют две нежелательные реакции: а) реакции гидрогенолиза, состоящие из разрыва связей С-С, приводящие к образованию продуктов С<sub>1</sub>, С<sub>2</sub> и С<sub>3</sub> (метана, этана, этилена, пропана и пропилена) и б) реакция образования кокса или предшественников кокса, которые могут привести к дезактивации катализатора из-за блокировки активных центров.

Перспективным является использование CO<sub>2</sub> в качестве мягкого окислителя. CO<sub>2</sub> в процессе окислительного дегидрирования способствует смещению химического равновесия в сторону образования олефинов, препятствует глубокому окислению углеводородов, что способствует увеличению селективности по олефинам. Химическое преобразование CO<sub>2</sub> в данном процессе частично способствует его утилизации. Основным недостатком использования CO<sub>2</sub> является высокая инертность молекулы этого газа, ввиду этого требуется катализатор, способный активировать данную молекулу.

Высокой каталитической активностью в реакциях дегидрирования низших алканов в присутствии CO<sub>2</sub> обладают нанесённые хромоксидные каталитические системы, активными центрами которых являются частицы Cr<sup>3+</sup> и Cr<sup>6+</sup>. Концентрация и окислительно-восстановительная способность частиц Cr<sup>3+</sup> и Cr<sup>6+</sup> зависит от природы носителя [1].

Для исследования влияния носителя на каталитическую активность в реакции дегидрирования бутана синтезировали хромоксидные каталитические системы, нанесённые на коммерческие носители: SiO<sub>2</sub> (КСКГ) (S<sub>уд</sub> = 233 м<sup>2</sup>/г); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S<sub>уд</sub> = 150 м<sup>2</sup>/г); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ca, Mg) (S<sub>уд</sub> = 260 м<sup>2</sup>/г); ZrO<sub>2</sub>(Y) (S<sub>уд</sub> = 98 м<sup>2</sup>/г), концентрация хрома составило 3, 5, 7 масс. %.

Синтезированные каталитические системы были охарактеризованы рядом методов физико-химического анализа: низкотемпературной адсорбцией N<sub>2</sub>, РФА, ИК и УФ-ВИД - спектроскопией диффузного отражения, СЭМ – РСМА. Полученные каталитические системы были исследованы в реакции дегидрирования бутана в присутствии CO<sub>2</sub> при атмосферном давлении в диапазоне температур 550–750 °С. В результате реакции наблюдали образование транс-бутен-2, бутена-1, изобутена и цис-бутена-2, а также побочные продукты, такие как метан, этан, этилен, пропилен и изобутан.

Активность каталитических систем в реакции дегидрирования бутана в присутствии CO<sub>2</sub> уменьшается в следующем порядке: Cr/ZrO<sub>2</sub>(Y) > Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ca, Mg) > Cr/SiO<sub>2</sub>(КСКГ).

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00321).*

### Литература

1. Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V., Leonov A.V., Dunaev S.F. Degydrogenation of propane with CO<sub>2</sub> on Supported CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts//Rus. J. Rhys. Chem. A.– 2018.– № 12.– P. 1879-1884.



## Механизм электрохимической реакции восстановления водорода с участием комплексов Ni(II) на основе бис-тиосемикарбазонов диацетила

Баранникова А.С., Логвинов Д.А., Щербаков И. Н.

Студент, 4 курс бакалавриата

Южный федеральный университет,

химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: [annasergeevna.888045@yandex.ru](mailto:annasergeevna.888045@yandex.ru)

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется разработке углеродно-нейтральных энергетических систем, в том числе и водородного топливного элемента. Молекулярный водород образуется благодаря реакции выделения водорода (Hydrogen Evolution Reaction – HER), основанной на двухэлектронном восстановлении протонов [1]. Актуальной задачей является поиск устойчивых, эффективных и недорогих электрокатализаторов для данной реакции. Было выяснено, что из-за своей способности действовать в роли резервуаров для электронов, некоторые редокс-активные лиганды могут не только радикально изменять реакционную способность комплексов переходных металлов, но и усиливать их каталитические свойства.

В данном исследовании в качестве потенциальных электрокатализаторов были выбраны комплексы Ni(II) на основе бис-4-R-тиосемикарбазонов диацетила ( $H_2L$ ). Строение соединений было установлено методами ИК спектроскопии и РСА (рис. 1).

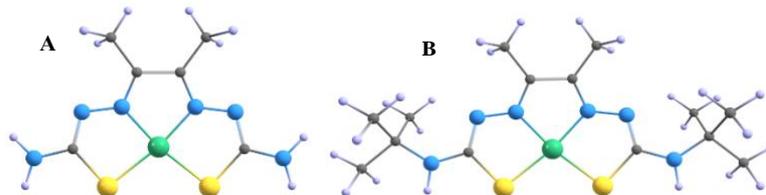


Рис. 1. Молекулярная структура комплексов Ni(II): **A** – R = H, **B** - R = t-Bu

Оба комплекса имеют плоско-квадратное строение координационного узла. Бис-тиосемикарбазоны выступают как тетрадентатные  $N_2S_2$ -донорные лиганды в дважды депротонированной форме с сопряженной системой кратных связей, способные одновременно принимать на себя как протон, так и электрон, что облегчает протекание HER [2].

На основе результатов квантово-химических расчетов был предложен механизм HER, одинаковый для обоих комплексов (схема 1). Оптимизация структур проводилась с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-311G(d).

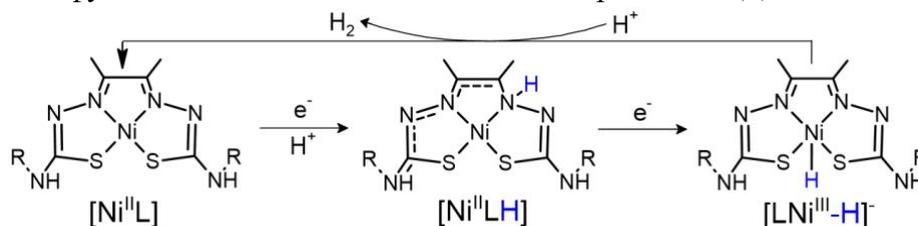


Схема 1. Предполагаемый механизм восстановления водорода комплексом  $[Ni^{II}L]$

В дальнейшем мы планируем провести электрохимические исследования с синтезированными комплексами и изучить зависимость эффективности катализатора от различных заместителей в лиганде.

### Литература

1. Wang S., Lu A., Zhong C. J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts // Nano Convergence. 2021. Т. 8. Р. 1-23.
2. Haddad A. Z. et al. Metal-assisted ligand-centered electrocatalytic hydrogen evolution upon reduction of a bis (thiosemicarbazonato) Cu (II) complex // Inorganic chemistry. 2017. Т. 56. Vol 18. Р. 11254-11265.



## Окисление серосодержащих соединений кислородом воздуха в присутствии смешанных карбидов переходных металлов.

*Белов М.М., Лукашов М.О., Есева Е.А.*

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*E-mail: [fusroda04@gmail.com](mailto:fusroda04@gmail.com)*

Обострение экологических проблем, вызванных загрязнением окружающей среды, создает необходимость создания или усовершенствования подходов для удаления серы из нефтяного топлива. Наиболее перспективным на текущий момент методом удаления серы является аэробное окислительное обессеривание. Данный метод имеет ряд преимуществ: экологичность, доступность и дешевизна кислорода воздуха, простота проведения реакции, мягкие условия процесса и отсутствие использования водорода.

В последнее время особый интерес представляют карбиды переходных металлов в качестве катализаторов аэробного обессеривания [1, 2]. Синтез карбидных материалов методом микроволнового излучения позволяет получать полифазные системы, где активными частицами выступают оксиды переходных металлов в переменной валентности, а добавление металлов VIII группы обеспечивает улучшение активации кислорода воздуха за счет переноса электронов в многокомпонентной каталитической системе. Сочетание различных элементов переходных металлов является ключевым фактором для получения высокоэффективного катализатора для аэробного окисления серосодержащих соединений.

В настоящей работе осуществлен синтез ряда смешанных карбидов переходных металлов состава FeMoWC, исследована их активность в реакции аэробного окисления дибензотиофена (ДБТ) и проведено сравнение каталитических свойств с ранее полученными карбидами переходных металлов, представленное на рис. 1. Полученные катализаторы исследованы методами РФА, ИК, элементного анализа, ПЭМ, ТПВ и РФЭС. Рассмотрены основные факторы, влияющие на процесс окисления: температура, время реакции, скорость перемешивания, дозировка катализатора и давление воздуха. Подобраны оптимальные условия и лучший состав катализатора (10 % Fe<sub>3</sub>C + 90 % (80 % Mo<sub>2</sub>C + 20 % WC)) для аэробного обессеривания модельного топлива, содержащего 500 ppm ДБТ в декалине: 120 °С, 1,5 ч, 900 об/мин, 0.5 масс. % катализатора, 6 атм. Высокая каталитическая активность FeMoWC обусловлена синергией переходных металлов, включенных в состав катализатора.

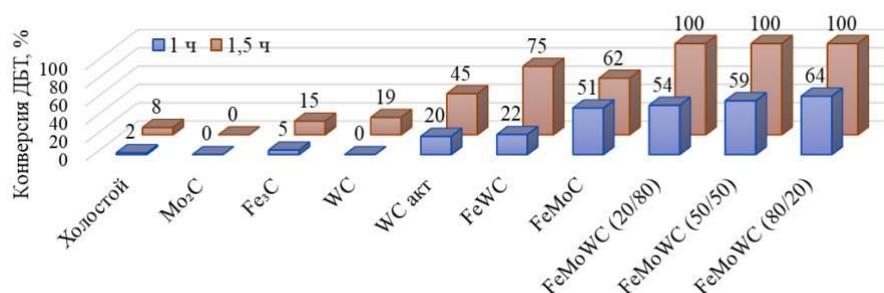


Рис. 1. Сравнение карбидных каталитических систем переходных металлов Fe, Mo, W (Условия: 120 °С, 600 об/мин, 0.5 масс. % катализатора, 6 атм)

### Литература

1. Dooley K. M., Liu D., Madrid A. M., Knopf F. C. Oxidative desulfurization of diesel with oxygen: Reaction pathways on supported metal and metal oxide catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2013. Vol. 468. P. 143-149.
2. Akopyan A., Eseva E., Mnatsakanyan A., Davtyan D., Lukashov M., Levin I., Sadovnikov A., Anisimov A., Terzyan A., Agoyan A., Karakhanov E. Catalytic aerobic desulfurization of fuels in the presence of nanosized mixed carbide FeWC // Chem. Eng. J. 2023. Vol. 464. P. 142641.





## Углекислотная конверсия шелухи подсолнечника в монооксид углерода в присутствии соединений Fe, Co, Ni

Бельдова Д.А.<sup>1,2</sup>, Медведев А.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 органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

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

В условиях глобального экологического кризиса и истощения традиционных ископаемых источников энергии, важность поиска и использования альтернативных, экологически чистых и возобновляемых источников энергии значительно возрастает. Одним из таких источников является биомасса, и в частности, агропромышленные отходы, такие как шелуха подсолнечника. Утилизация шелухи подсолнечника (sunflower husk, SFH) через процессы газификации и пиролиза для производства монооксида углерода (CO) представляет собой перспективное направление в области биоэнергетики, способствующее решению проблем энергетической безопасности и снижению экологической нагрузки на окружающую среду.

Шелуха подсолнечника как отход агропромышленного производства обладает высоким потенциалом в качестве источника для получения монооксида углерода, благодаря своим энергетическим характеристикам и доступности. Использование такого типа биомассы не только способствует снижению зависимости от ископаемых видов топлива, но и позволяет обеспечить эффективное управление агропромышленными отходами, минимизируя их негативное воздействие на окружающую среду.

С целью переработки шелухи подсолнечника в компонент синтез-газа – CO авторами были проведены эксперименты по углекислотной конверсии материалов с использованием нанесенных на поверхность катализаторов – соединений металлов Fe, Co, Ni для снижения температуры процесса. Нанесение соединений металлов на поверхность выбранного материала было произведено методом пропитки по влагоемкости водным раствором нитрата. Образцы до и после конверсии охарактеризованы рядом физико-химических методов: РФА, СЭМ-РСМА, ПЭМ. После пропитки образцы просушивались в течение 24 часов при температуре 100°C. Массовая доля металла в полученных материалах составляла 1, 3, 5 масс. %. Приготовленные материалы были исследованы в реакции углекислотной конверсии в диапазоне температур 200-800 °C и атмосферном давлении. Был рассчитан выход монооксида углерода по CO<sub>2</sub> (рис. 1). Нанесенные на поверхность гидролизного лигнина соединения металлов (Fe, Co, Ni) позволяют существенно снизить температуру процесса и повысить выход CO.

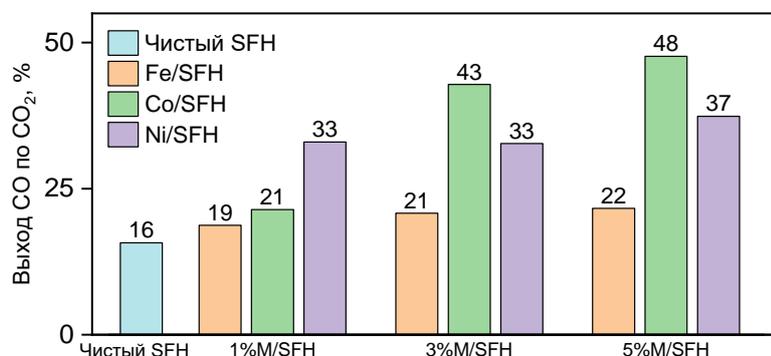


Рис. 1. Выход CO по CO<sub>2</sub> в ходе превращения материалов на основе шелухи подсолнечника ( $p=1$  бар, CO<sub>2</sub> общий поток 30 мл мин<sup>-1</sup>, навеска материала 1000 мг).

Работа выполнена в рамках темы госзадания номер 13 «Разработка адсорбционно каталитических систем для очистки воздуха от парниковых и кислых газов».



**Влияние метода синтеза 5%X/SiO<sub>2</sub> где X-Fe, Co, Ni на активность полученных систем в каталитическом гидрировании диоксида углерода.****Береснев К.А.<sup>1</sup>, Стрекалова А.А.<sup>2</sup>***Аспирант, 2 год обучения*<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: [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. При синтезе катализаторов для этого процесса традиционно применяются методы пропитки носителя по влагеёмкости и осаждения путём термического гидролиза, но в последнее время появился новый метод – осаждения путём микроволнового синтеза – демонстрирующий большую скорость синтеза, равномерный нагрев и большую эффективность [1].

В работе были синтезированы монометаллические катализаторы на основе железа, никеля и кобальта, нанесённые на SiO<sub>2</sub> с содержанием активного компонента 5% тремя различными методиками: пропитка носителя по влагеёмкости нитратами соответствующих металлов (Im) и соосаждения с мочевиной путём микроволнового синтеза (MW) и термического гидролиза (DPU).

Синтезированные образцы были исследованы методами ПЭМ и БЭТ. При синтезе методом DPU средний размер наночастиц составлял 5-7 нм, при Im – 8-10 нм, при MW – 4-5 нм.

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 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> составляло 2:1 при общем потоке реакционной смеси равном 18 мл/мин.

Для метода MW достигнуто максимальное значение конверсии CO<sub>2</sub> (10.48 %) на образце на основе никеля при температуре 340 °С. Этот же образец демонстрирует наибольшую долю углеводородов (78.12 %) среди продуктов реакции.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007).*

**Литература**

1. Strekalova A.A., Shesterkina A.A., Kustov A.L. Kustov L.M., Recent Studies in the Application of Microwave-Assisted Method for the Preparation of heterogenous Catalysts and Catalytic Hydrogenation Processes. Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 8272. DOI:10.3390/ijms24098272.





## Гидрирование фурфурола на катализаторах на основе мезопористых алюмосиликатов, содержащих благородные металлы

*Бикбаева А.Ф., Ролдугина Е.А.*

*Студент, 4 курс специалитета*

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

*E-mail: [alinabic1617@mail.ru](mailto:alinabic1617@mail.ru)*

Одним из актуальных направлений научных исследований в области создания технологий рационального природопользования является внедрение в переработку альтернативных источников энергии с целью получения топлив и ценных химических мономеров. Лигноцеллюлозная биомасса является перспективным, общедоступным, возобновляемым источником энергии растительного происхождения. В ходе переработки входящих в состав биомассы полисахаридов (целлюлозы, гемицеллюлоз) получают ценные соединения (фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, левулиновую кислоту), которые можно использовать в различных отраслях промышленности – в синтезе фармацевтических препаратов, для получения компонентов биотоплив, полимерных материалов и др. Актуальные направления исследований для создания процессов переработки таких соединений, в частности фурфурола, который рассматривается как один из наиболее важных продуктов, получаемых из биомассы [1], связаны с созданием активных и селективных катализаторов.

В настоящей работе исследован процесс гидропереработки фурфурола в присутствии катализаторов, содержащих благородные металлы (Pt, Pd или Ru). В качестве носителей использованы мезопористые материалы на основе алюмосиликата Al-HMS (удельная площадь поверхности 660–870 м<sup>2</sup>/г, общее число кислотных центров 0.05–0.29 ммоль/г NH<sub>3</sub>, мольное отношение Si/Al = 10, 40, 100). Металлы наносили методом пропитки носителя в избытке спиртового раствора, содержащего прекурсор металла, с последующим отделением растворителя и приведением металла в активную форму в токе водорода (содержание металла ~ 3 масс. %).

Поскольку сырье, получаемое при переработке лигноцеллюлозной биомассы, содержит существенное количество воды, она была использована в качестве растворителя в экспериментах по гидрированию фурфурола. В ходе реакций образуется смесь продуктов, преимущественно содержащая циклопентанон, циклопентанол, 5-гидрокси-2-пентанон, 1,4-пентандиол, метилтетрагидрофуран, фурфуриловый и тетрагидрофурфуриловый спирты. В присутствии всех катализаторов конверсия фурфурола составила не менее 93 % (4 МПа H<sub>2</sub>, 200 °С, 1 ч, Si/Al = 10). Для Ru-содержащего катализатора характерно образование метилтетрагидрофурана и 1,4-пентандиола, для Pd-содержащего – метилтетрагидрофурана и тетрагидрофурфурилового спирта, для Pt-содержащего – циклопентанона и 5-гидрокси-2-пентанона. Для Ru-содержащего катализатора было изучено влияние отношения Si/Al в носителе на степень превращения субстрата и распределение продуктов реакции (4 МПа H<sub>2</sub>, 200 °С, 1 ч). Для всех образцов была достигнута практически полная конверсия фурфурола. Установлено, что с уменьшением отношения Si/Al и, следовательно, с увеличением общего числа кислотных центров, в продуктах реакции снижаются селективности образования циклопентанона, циклопентанола и 1,4-пентандиола и возрастает селективность по метилтетрагидрофурану (в смеси с метилфураном, метилдигидрофураном).

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00118, <https://rscf.ru/project/22-79-00118/>.*

### Литература

1. Fu Q., Jiang H., Wang Y., Wang H., Zhao X. Recent advances in metal–organic framework based heterogeneous catalysts for furfural hydrogenation reactions // Mater. Chem. Front. 2023. Vol. 7. P. 628–642.



## Гетерогенные катализаторы гидроформилирования и гидроформилирования-ацетализации на основе пористых органических каркасов

Ван Ханлинь, Горбунов Д.Н.

Аспирант, 1 курс аспирантуры

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [whl767984401@gmail.com](mailto:whl767984401@gmail.com)

С момента открытия реакции гидроформилирования в 1930-х годах, промышленное использование гомогенных металлокомплексных катализаторов на основе родия и кобальта для каталитической реакции гидроформилирования является общепринятым до сегодняшнего дня. Гомогенные системы характеризуются достаточно энергозатратными процедурами выделения катализатора для повторного использования, в связи с чем задача создания новых твердых катализаторов для этой реакции чрезвычайно актуальна.

В последние десятилетия было разработано несколько новых классов высокопористых полимеров, которые в силу высокой стабильности и простоты модификации, а также развитой поверхности, являются перспективными материалами для синтеза катализаторов. Один из типов таких полимеров – пористые ароматические каркасы (PAF), материалы, состоящие из ароматических фрагментов, соединенных ковалентными связями С-С [1].

В нашей работе предложены различные подходы к закреплению родия на полимерных носителях: координация с ковалентно закрепленными азот- и фосфорсодержащими группами [2], а также пропитка носителя солью родия с последующим восстановлением с целью получения наночастиц активного металла. На схеме 1 представлены пути модификации PAF и закрепления родия.

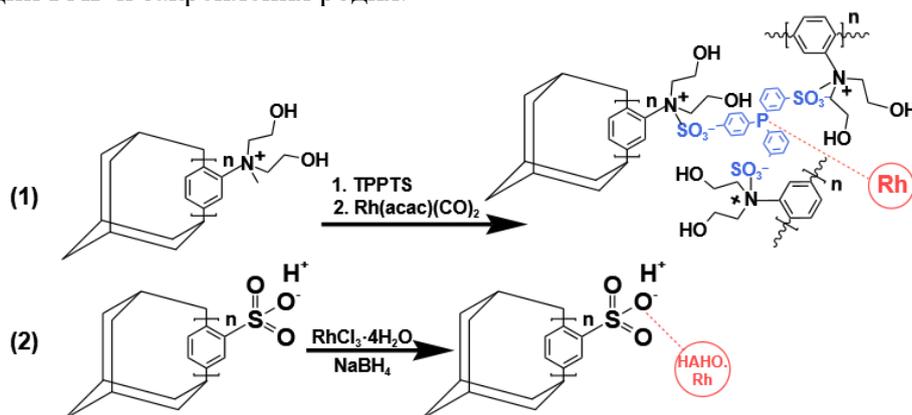


Схема 1. Синтез гетерогенных катализаторов PAF-MDEA-TPPTS-Rh (1) и PAF-SO<sub>3</sub>-RhNPs (2)

В результате были наработаны образцы катализаторов PAF-MDEA-TPPTS-Rh (1) и PAF-SO<sub>3</sub>-RhNPs (2), с массовым содержанием родия 1,05 и 4,2%, соответственно. Катализаторы проявили высокую активность в гидроформилировании гексена-1 и стабильность при повторных использованиях. Показана возможность проведения тандемной реакции гидроформилирования-ацетализации для катализатора PAF-SO<sub>3</sub>-RhNPs.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10044)

### Литература

1. Ben T. et al. Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area // *Angewandte Chemie International Edition*. 2009. Vol. 48, № 50. P. 9457–9460.
2. Hanlin W., Nenasheva M.V., Kulikov L.A., Akopyan A.V., Gorbunov D.N. Heterogeneous Phosphine-Containing Hydroformylation Catalysts Based on Modified Porous Organic Frameworks // *Russ J Appl Chem*. 2023. Vol. 96, № 3. P. 342–353.



## Синтез и исследование катализаторов окисления СО

на основе оксидов церия, меди и кремния

*Васюта Е.А.<sup>1</sup>, Ксёиз А.С.<sup>1</sup>, Лопатин М.Ю.<sup>1</sup>, Фёдорова А.А.<sup>1</sup>, Кустов А.Л.<sup>1,3</sup>,  
Тедеева М.А.<sup>1</sup>, Садовская Е.М.<sup>2</sup>, Кнотько А.В.<sup>1</sup>, Петухов Д.И.<sup>1</sup>,  
Капустин Г.И.<sup>3</sup>, Шаталова Т.Б.<sup>1</sup>, Верченко В.Ю.<sup>1</sup>, Морозов И.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>*Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [ekaterina.vasiuta@chemistry.msu.ru](mailto:ekaterina.vasiuta@chemistry.msu.ru)*

В настоящее время большой интерес исследователей привлекают системы на основе оксидов меди и церия(IV) за счет их доступности по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов, а также большей или сравнимой с ними активностью.

В образцах состава CeO<sub>2</sub>, CuO-CeO<sub>2</sub>, CuO-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> варьировали массовое соотношение оксидов церия и кремния (m(CeO<sub>2</sub>):m(SiO<sub>2</sub>) = 1:9; 3:7; 5:5), используемый темплат и способ его удаления (отжигом или промыванием 30 %-ым водным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Для получения носителей CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> в качестве темплатов использовали бета-циклодекстрин (β-ЦД) и мочевины (в массовом соотношении β-ЦД:мочевина = 1:3, массовая доля темплата  $\omega_{\text{темпл.}} = \frac{m_{\text{темпл.}}}{m_{\text{темпл.}} + m_{\text{SiO}_2}} \cdot 100 = 60\%$ ), а также произвольно метилированный бета-циклодекстрин (RAMEB) (массовая доля темплата 30 %). Синтез проводили введением церия на стадии гелеобразования или пропиткой по влагеёмкости. Также темплатным методом с использованием цетилтриметиламмоний бромида синтезировали CeO<sub>2</sub>. На полученные образцы CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub> наносили CuO (массовая доля 10 %) пропиткой по влагеёмкости водным раствором нитрата меди(II) с последующим разложением и отжигом.

Образцам присвоены шифры: CSxxY, где xx – массовое соотношение CeO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub>; Y – тип используемого темплата: 1) R – RAMEB, 2) U – бета-циклодекстрин и мочевина. Для образцов с нанесённым оксидом меди(II) к шифру в конце добавляется символ Cu; удаление темплата промыванием 30%-ым водным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> обозначается «ох».

На рентгенограммах всех образцов, содержащих оксид кремния, присутствует гало в области 2θ = 20-26 °, соответствующий аморфному SiO<sub>2</sub>. С увеличением содержания CeO<sub>2</sub> в образце линии CeO<sub>2</sub> становятся более выраженными, а интенсивность линий CuO отличается слабо. Наиболее закристаллизованные образцы получают нанесением CeO<sub>2</sub> пропиткой по влагеёмкости. Рассчитаны величины областей когерентного рассеяния CeO<sub>2</sub>.

Определены удельная площадь поверхности и общий объём пор образцов, установлено распределение пор по размерам. Наибольший диаметр пор наблюдается у образца CS37U. Для образцов, полученных введением церия на стадии гелеобразования, удельная площадь поверхности уменьшается с ростом массового содержания CeO<sub>2</sub>.

Термопрограммируемый изотопный обмен кислорода показал, что скорость изотопного обмена на образце CuO-CeO<sub>2</sub> по сравнению с CS19RCu, CS37RCu, CS37UCu и их носителями в расчете на грамм CeO<sub>2</sub> близка (но ниже, чем на чистом CeO<sub>2</sub>), а в расчете на грамм CuO гораздо выше. Выдвинуто предположение, что скорость изотопного обмена на границе CuO-SiO<sub>2</sub> выше, чем на границе CeO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub>.

По результатам СЭМ-PCMA высказано предположение о влиянии распределения атомов церия на распределение CuO и их взаимодействии при катализе.

В модельной реакции окисления СО для систем CuO-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 100 %-ная конверсия была достигнута для всех образцов при температурах, не превышающих 240 °С. Для образца CS37UCu 100 %-ная конверсия СО наблюдалась уже при температуре 150 °С. CuO-CeO<sub>2</sub> проявляет лучшую по сравнению с CS19RCu, CS37RCu, CSU60Cu активность в высокотемпературных процессах окисления толуола и изотопного обмена кислорода.





## Влияние трансформации «твердый раствор замещения – одноатомный сплав» на свойства «корочковых» PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов селективного гидрирования ацетилена

Ваулина А.Е.<sup>1,2</sup>, Марков П.В.<sup>1</sup>, Баева Г.Н.<sup>1</sup>, Машковский И.С.<sup>1</sup>, Стахеев А.Ю.<sup>1</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<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, Москва, Россия

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

В связи с высокой востребованностью этилена в крупнотоннажных процессах химических производств актуальной задачей остается его очистка от ацетилена, который отравляет катализаторы полимеризации. Наиболее эффективным решением этой задачи является селективное каталитическое гидрирование, которое обычно проводят на палладиевых катализаторах [1]. Существенным недостатком Pd-катализаторов является низкая селективность в области высоких конверсий ацетилена. Одним из способов увеличения селективности является использование нанесенных биметаллических PdM-каталитических систем, например, PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных изучению свойств PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сплавных катализаторов в селективном гидрировании ацетилена, открытым остается вопрос о механизме изменения селективности по целевому олефину. Одним из основных факторов, влияющих на селективность, является изменение структуры активных центров за счет изоляции активных атомов Pd атомами неактивного Ag на поверхности катализатора [2]. Ранее, для реакции гидрирования ацетиленовых соединений, протекающих в жидкой фазе, нами было показано, что именно переход от мультиатомных к одноатомным центрам является критическим фактором, который приводит к росту селективности катализатора. В этой связи представляет интерес изучение роли изолированных Pd<sub>1</sub> центров в изменении селективности в реакции газофазного гидрирования ацетилена. Из литературы известно, что для подобных процессов наиболее рационально использовать «корочковые» катализаторы, которые позволяют избежать диффузных ограничений и увеличить скорость массопереноса субстрата к активным центрам катализатора [3].

В рамках представленной работы было изучено влияние соотношения Ag:Pd на структуру «корочковых» PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с ультранизким содержанием Pd в реакции газофазного гидрирования ацетилена. Методами ИК-спектроскопии адсорбированного СО и просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что при изменении соотношения Ag:Pd от 1 до 10 твердый раствор замещения трансформируется в структуру одноатомных Pd<sub>1</sub> центров, изолированных атомами Ag. Показано, что эта трансформация коррелирует с увеличением селективности в образовании этилена в газофазном гидрировании ацетилена.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23–13–00301

### Литература

1. Shittu T.D. et al. Catalysis of semihydrogenation of acetylene to ethylene: current trends, challenges, and outlook // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2022. V. 16. P. 1031-1059.
2. Mashkovsky I.S. et al. Progress in single-atom methodology in modern catalysis // *Russ. Chem. Rev.* 2023. V. 92(8). P. 5087.
3. Takht Ravanchi M. et al. The effect of the Method of Adding Impregnation Solutions on the Properties and Performance of the Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in the Tail-End Acetylene Selective Hydrogenation // *Iran. J. Chem. Eng.* 2021. V. 18. P. 19– 30.



## Золь-гель синтез и каталитические свойства металл-содержащих углеродных ксерогелей

**Веселов Г.Б., Ведягин А.А.**

Аспирант, 2 год обучения

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: [g.veselov@catalysis.ru](mailto:g.veselov@catalysis.ru)

Исследование направлено на разработку нового подхода к приготовлению катализаторов – одностадийного метода получения металл-содержащих углеродных ксерогелей. Углеродные ксерогели (УК) – это материалы, получаемые пиролизом пористых полимеров, формирующихся в результате поликонденсации резорцина и формальдегида. Известно, что варьирование параметров синтеза УК на стадии поликонденсации позволяет изменять их свойства в широких пределах – варьировать радиус пор от 5 до 500 нм, размер частиц от нескольких нанометров до 1-2 микрон, вводить гетероатомы за счёт совместной поликонденсации – азот, бор и другие [1]. В рамках данного исследования проводилась разработка методики синтеза УК, содержащих металлические и биметаллические частицы, заключающейся во введении в раствор предшественников солей металлов (никеля, меди и др.). Снимки ПЭМ образца никельсодержащего УК, полученного таким методом представлены на рис. 1. Видно, что материал сохраняет разупорядоченную микропористую структуру, характерную для УК, а частицы никеля имеют размер от 5 до 15 нм.

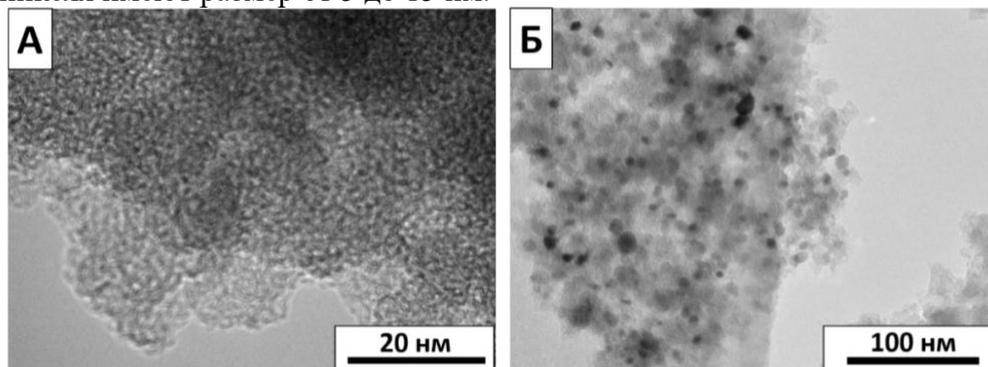


Рис. 1. Микроснимки образца 2.5Ni@УК, полученные методом ПЭМ

Продемонстрировано, что катализаторы на основе УК могут быть использованы как эффективные катализаторы селективного гидрирования (таблица 1). Так, катализатор 2.5%Ni@УК, полученный золь-гель методом значительно превосходит по селективности пропиточный образец сравнения (2.5%Ni/УК). Дополнительного повышения каталитической активности удаётся добиться за счёт введения меди в состав образца (2.5%Ni<sub>0.8</sub>-Cu<sub>0.2</sub>@УК). В дальнейшем планируется расширить возможности метода для получения биметаллических частиц разного состава и введения азота в состав носителя. Таблица 1. Каталитические характеристики катализаторов на основе УК в реакции селективного гидрирования бутадиена-1,3

Образец	Температура, °С	Конверсия, %	Селективность по бутенам, %
2.5%Ni/УК	100	100	0.7
2.5%Ni@УК	200	94.8	95.4
2.5%Ni <sub>0.8</sub> -Cu <sub>0.2</sub> @УК	150	97.7	89.6

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0034).

### Литература

1. Veselov G.B., Vedyagin A.A. Resorcinol–Formaldehyde-Derived Carbon Xerogels: Preparation, Functionalization, and Application Aspects// Materials. 2023. Vol. 16. P. 6566 (32).

## Альдольная конденсация фурфурола и циклогексанона в присутствии нанесённых MgAl катализаторов

Галева Ю.Е., Точилин Н.В.

Студент, 1 курс магистратуры

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: [yulya.galeeva.01@mail.ru](mailto:yulya.galeeva.01@mail.ru)

Разработке методов использования возобновляемого сырья растительного происхождения для получения ценных химических продуктов в настоящее время уделяется большое внимание, что связано с сокращением нефтяных ресурсов и одновременно увеличением спроса на них. Одним из таких ценных промышленных и биовозобновляемых продуктов является фурфурол, получаемый из различных сельскохозяйственных отходов и древесины [1]. С целью увеличения потребительской ценности соединений, полученных на основе биомассы, осуществляются реакции углерод-углеродной связи (альдольная конденсация, алкилирование, реакция Дильса-Альдера и т.д.), которые позволяют увеличить их углеродную цепочку и получить желаемый продукт [2].

В работе изучена реакция альдольной конденсации фурфурола и циклогексанона на гетерогенных нанесённых MgAl катализаторах. Реакция приведена на схеме 1.

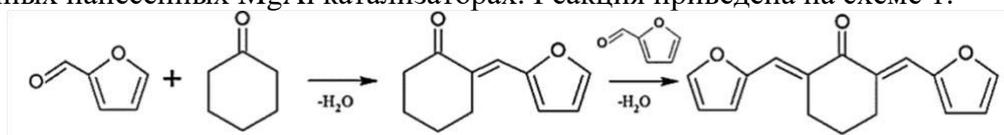


Схема 1. Альдольная конденсация фурфурола и циклогексанона

Данная реакция с последующим гидрированием приводит к получению высоких выходов жидких алканов, используемых в дальнейшем в качестве топлива [3].

В ходе выполнения данной работы было установлено влияние состава MgAl катализаторов, их модифицирования гидроксидом натрия, параметров процесса на селективность по целевым продуктам и конверсию исходных реагентов.

Кривые термопрограммируемой десорбции (ТПД) CO<sub>2</sub> в диапазоне температур 20-800 °С представлены на рисунке 1.

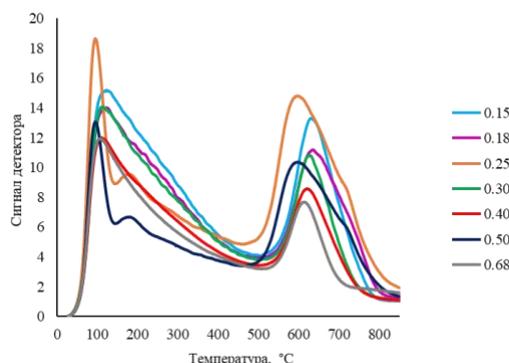


Рис. 1. Кривые CO<sub>2</sub>-ТПД исследуемых катализаторов

Полученные результаты CO<sub>2</sub>-ТПД позволяют сделать вывод о том, что активность исследуемых катализаторов коррелируется с концентрацией кислотных центров на их поверхности.

### Литература

1. Полежаев А.В. и др. Энциклопедия инженера-химика. 2013. Т. 1. С. 36-43.
2. Zhang X., et al. Research progress of catalysts for aldol condensation of biomass based compounds // RSC advances. 2023. Vol. 13. P. 9466-9478.
3. Lei A., et al. Efficient synthesis of C<sub>15</sub> fuel precursor by heterogeneously catalysed aldol-condensation of furfural with cyclopentanone // RSC advances. 2019. Vol. 9. P. 3661-3668.



**Pd катализаторы на основе мезопористых полимеров для селективного гидрирования фурфурола до циклопентанона**

**Гончаренко А.А., Бороноев М.П.**

*Студент, 4 курс*

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

*E-mail: sinestrorus@gmail.com*

В ходе каталитической гидропереработки фурфурола возможно получение широкого спектра ценных продуктов, таких как 2-метилфуран, циклопентанон, циклопентанол, фурфуриловый и тетрагидрофурфуриловый спирты. Селективное получение отдельных компонентов, в особенности циклопентанона, может быть затруднено из-за протекания одновременно протекающих реакций полимеризации и гидрирования до тетрагидрофурфурилового спирта.

Синтезированы катализаторы на основе наночастиц палладия, нанесенных на мезопористые полимеры. Синтез катализаторов осуществлялся пропиткой рассчитанным количеством ацетата палладия (Pd 2 масс.%) с последующим восстановлением боргидридом натрия. В качестве носителей использовали синтезированный гидротермальным методом мезопористый фенол-формальдегидный полимер (NSMP), а также полимер NSMP-SO<sub>3</sub>H, модифицированный сульфогруппами путем обработки хлорсульфоновой кислотой. Полученные материалы обладают мезопористой структурой и характеризуются изотермой адсорбции IV типа с петлей гистерезиса. Для полимера NSMP удельная площадь поверхности составляла 490 м<sup>2</sup>/г, размер пор имел узкое распределение и составлял приблизительно 4 нм. Введение сульфогрупп в полимер приводило к уменьшению доступной удельной площади поверхности до 85 м<sup>2</sup>/г и увеличению среднего размера пор до 6.8 нм, что может быть связано с частичной деструкцией мезопористой структуры вследствие ипсо-атаки сульфированием агентом ароматической составляющей полимера. Содержание серы в материале NSMP-SO<sub>3</sub>H составляло 6.5 %, на ИК-спектре наблюдался сигнал, соответствующий колебаниям S=O связей (1033 см<sup>-1</sup>). Катализатор Pd-NSMP характеризовался широким распределением наночастиц палладия (4-10 нм) со средним размером 7 нм, расположенных как на поверхности носителя, так и отдельно. В случае катализатора на основе сульфированного материала Pd-NSMP-SO<sub>3</sub>H средний размер наночастиц палладия составлял 2.8 нм.

Для оценки активности и селективности полученных катализаторов каталитические эксперименты по гидрированию фурфурола проводили в разных условиях. Установлено, что при проведении реакции в воде при следующих условиях: 170 °С, 3 МПа H<sub>2</sub>, 2 ч и 250 °С, 5 МПа H<sub>2</sub>, 1 ч, конверсия субстрата для катализатора Pd-NSMP составляла 89 % и 84 %, основным продуктом реакции является циклопентанон с селективностью 54% и 58%, соответственно. В то время как для катализатора Pd-NSMP-SO<sub>3</sub>H конверсия составляла 57 % и 41 % и селективность по циклопентанону 76 % и 65 %. Более низкая активность сульфированного катализатора может быть связана с меньшей удельной площадью поверхности носителя и кислотностью катализатора, поскольку в пробах обнаруживается до 32 % продуктов конденсации (2-фурфурил-5-метилфуран и дифурфуриловый эфир).

Таким образом, сульфирование мезопористого фенолформальдегидного носителя позволило получить катализаторы с меньшим размером наночастиц палладия и увеличить селективность образования циклопентанона на ~ 20 %, однако, вследствие повышенной кислотности и низкой доступной удельной площади поверхности носителя конверсия фурфурола значительно ниже по сравнению с несulfированным катализатором.

*Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10077).*





## Катализаторы окисления S-N содержащих соединений на основе имидазольных ионных жидкостей разного состава

**Горбунов В.С.**

*Аспирант, 4 года обучения*

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

*E-mail: [vladisl4v.g@yandex.ru](mailto:vladisl4v.g@yandex.ru)*

Высокие требования к остаточному содержанию гетероатомных соединений в нефтяных дистиллятах вызывают необходимость разработки доступных и эффективных методов удаления серо- и азотсодержащих веществ. Перспективным способом является окисление с использованием пероксидов, где катализаторами выступают сильные минеральные кислоты и/или производные переходных металлов, в частности, гетерополикислоты. Для повышения эффективности указанного метода применяют гетерогенные системы, состоящие из адсорбента и нанесенного слоя экстрагента - ионной жидкости (ИЖ), которая содержит каталитически активные центры. В подобных композициях важную роль играет направленный подбор катионов и анионов ИЖ.

Для исследования влияния состава указанных композиций на эффективность в пероксидном окислении как сернистых и азотистых соединений так и их смесей, получены системы с различными анион-катионными парами на основе имидазольных производных (1,2-диметил-3-этил-, 1-этил-3-гексилимидазолия и 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната (бетаина)) и органических и минеральных кислот (уксусной, серной, фосфорномолибденовой (ФМК) и др.). Состав и структуру поверхности анализировали с помощью широкого спектра физико-химических методов. В качестве модельных субстратов использовали тиофен, метилфенилсульфид, дибензотиофен и пиридин.

Строение имидазольного катиона влияет на растворимость соответствующей ИЖ в воде или органических растворителях, что на стадии иммобилизации играет роль в распределении активной фазы в объеме или на внешней поверхности носителя. Для композиций на основе ФМК строение катиона также влияет на стабильность гетерополианионов, причем частичное разрушение последних в ходе приготовления гетерогенных образцов, установленное методами РФЭС и ХМС, повышает активность в окислении модельных субстратов. В работе также проанализирована роль катиона в композициях на основе ФМК в окислении смесей модельных субстратов.

Наличие в катионе кислотных групп определяет брэнстедовскую кислотность получающегося гетерогенного катализатора и в случае окисления серосодержащих соединений положительно влияет на катализ. На примере композиций на основе серной, уксусной или муравьиной кислот и бетаина показано, что степень удаления субстратов коррелирует с силой исходных кислот и концентрацией активной фазы.

Состав аниона в свою очередь влияет на кислотные свойства катализатора, например, в случае гидросульфата или фосфорномолибдата. Одновременное присутствие в молекулах молибденовых производных ИЖ двух типов активных центров – кислотных и металлосодержащих – значительно повышает эффективность катализатора в окислении серосодержащих производных [1]. При этом активность соответствующих композиций в окислении серосодержащих соединений в большей степени зависит от кислотности, чем от содержания гетерополикислоты. Для азотсодержащих веществ (пиридина) главную роль играет, напротив, последний фактор.

Таким образом, подбирая соответствующие комбинации аниона и катиона в гетерогенных композициях на основе имидазольных производных, можно настроить систему на решение конкретной каталитической задачи.

### Литература

1. V. Gorbunov, A. Buryak, K. Oskolok, A. Popov, I Tarkhanova, *Catalysts*. 2023, 13, 664.





## Гидрирование 1-метилнафталина на моно- и биметаллических катализаторах на основе неблагородных металлов

Гордеева Н.А.<sup>1</sup>, Шестеркина А.А.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [natusya1320@gmail.com](mailto:natusya1320@gmail.com)

Хранение водорода является одной из главных технических проблем для создания безупречной экономической системы. Особое внимание в настоящее время уделяется рассмотрению органических молекул, используемых в качестве жидких органических носителей водорода. Наибольший интерес представляют ароматические углеводороды, способные к обратимым реакциям гидрирования–дегидрирования, типичными представителями которых являются нафталин и его метилпроизводные. Весомая часть исследований по гидрированию данных ароматических соединений посвящена использованию катализаторов на основе благородных металлов [1], но применение традиционных катализаторов гидрирования ограничивается ввиду дороговизны соединений на основе металлов платиновой группы. В связи с этим особый интерес представляет разработка не менее эффективных катализаторов с преимущественным содержанием неблагородных металлов (Ni, Cu) и минимальным содержанием благородных (до 0,5 масс. %). 1-метилнафталин рассматривается как наиболее перспективный субстрат в ключе его применения в качестве добавок к топливу или как самостоятельный энергоноситель, поскольку его температура кристаллизации составляет -20 °С и при нормальных условиях является жидким веществом, в то время как хорошо изученный нафталин представляет собой твердое вещество и плавится лишь при температурах выше 80 °С. Необходимо отметить, что в настоящее время опубликовано сравнительно мало работ, посвященных гидрированию 1-метилнафталина.

В данной работе изучены каталитические свойства моно- и биметаллических катализаторов на основе неблагородных металлов Ni и Cu, допированных ультрамалыми количествами благородного металла (не более 0,2 масс. %), в процессе гидрирования 1-метилнафталина. В работе проводили исследования по влиянию метода синтеза образцов и состава катализаторов на каталитические свойства. Катализаторы составом  $x\text{Ni}(\text{Cu})/\text{SiO}_2$  (где  $x = 5 - 15$  масс. %) и  $y\text{Pt}/x\text{Ni}(\text{Cu})/\text{SiO}_2$  ( $y = 0,2$  масс. %) были синтезированы различными способами, а именно методом пропитки по влагеомкости носителя (п), методом осаждения термическим гидролизом мочевины (о), редокс-методом (ред.). Гидрирование проводилось в автоклаве в среде n-гексана при условиях 4 МПа, 240 °С, 2 ч,  $m_{\text{кат}}=0,100$  г,  $n(\text{суб})/n(\text{Ni}$  или  $\text{Cu})=10$ . Каталитические испытания во всех случаях показали высокую конверсию 1-метилнафталина (>99%). Монометаллический образец  $15\text{Ni}/\text{SiO}_2(\text{o})$  и биметаллический образец  $0,2\text{Pt}/10\text{Ni}/\text{SiO}_2(\text{п})$  оказались самыми селективными по отношению к продуктам полного гидрирования 1-метилнафталина – 1-метилдекалинам. Во всех случаях наблюдалась побочная реакция изомеризации 1-метилнафталина в 2-метилнафталин.

Работа выполнена при поддержке Гранта Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение №075-15-2023-585).

### Литература

1. Jaroszewska K., Masalska A., Grzechowiak J.R., Grams J. Hydroconversion of 1-methylnaphthalene over Pt/AlSBA-15–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite catalysts // Applied Catalysis A: General. 2015. Vol. 505. P. 116-130.



## Влияние содержания церия на каталитические свойства систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ в неокислительном дегидрировании пропана

Городнова А.В., Каплин И.Ю.

Студентка, 5 курс специалитета

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

E-mail: [agorodnova6@gmail.com](mailto:agorodnova6@gmail.com)

Неокислительное дегидрирование пропана (НДГП) – важный метод синтеза пропилена, являющегося незаменимым сырьем для производства полимеров. Промышленные катализаторы, содержащие частицы Pt или  $\text{CrO}_x$ , нанесенные на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , не лишены недостатков. Перспективными в НДГП являются системы на основе  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , содержащие малые количества  $\text{CrO}_x$  в качестве активного компонента [1]. Предполагается, что в присутствии  $\text{CeO}_2$  можно улучшить стабильность катализаторов НДГП [2].

В настоящей работе исследованы каталитические свойства в НДГП смешанных оксидных систем  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  ( $\text{CrZrSi}$ ) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  ( $\text{CrCeZrSi}_x$ , где  $x$  – соотношение  $(\text{Ce}+\text{Zr})\text{:Si}$ ;  $x = 1, 2, 4$ ), полученных с использованием темплата СТАВ. Содержание Cr в образцах составляло 6 масс.%. Каталитические свойства образцов в реакции НДГП исследовали на установке УЛКат-1 (УНИСИТ, Россия) 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).

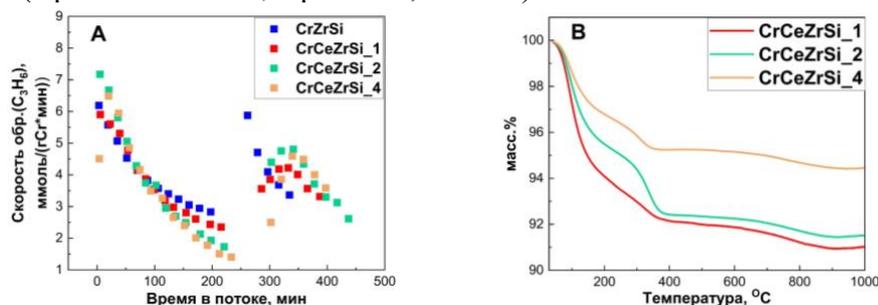


Рис. 1. А Скорость образования пропилена в присутствии образцов  $\text{CrCeZrSi}_x$  и  $\text{CrZrSi}$ ; В Результаты термогравиметрии образцов  $\text{CrCeZrSi}_x$ .

В ходе длительных испытаний катализаторы дезактивировались. В КР-спектрах образцов после 200 минут пребывания в реакционной смеси появляются линии, относящиеся к формам углерода. В спектрах образцов  $\text{CrCeZrSi}_1$  и  $\text{CrZrSi}$  не наблюдалось линий, характерных для соединений  $\text{Cr}^{6+}$ . В системах  $\text{CrCeZrSi}_x$  наблюдается характерный период разработки катализатора: скорость образования пропилена возрастает на начальном этапе, затем начинает снижаться, что особенно заметно после регенерации в потоке воздуха (рис. 1А).  $\text{CeO}_2$  вероятно способствует окислению сажи, что подтверждается данными ТГ: наименьшая потеря массы в образцах после каталитических испытаний наблюдается у образца с наибольшим содержанием церия (рис. 1В), но также влияет и на  $\text{CrO}_x$ : в результате часть активных центров  $\text{Cr}^{3+}$  переходит в неактивную форму  $\text{Cr}^{6+}$ .

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.

## Совместное гидрирование бензотиофена и 2,5-диметилгексадиена-2,4 в присутствии катализатора NiMoS/MCM-41

Дай Сыцзин

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: [sijingdai63@gmail.com](mailto:sijingdai63@gmail.com)

Наиболее широко используемыми катализаторами гидродесульфуризации остаются сульфиды переходных металлов на носителе из оксида алюминия – молибден или вольфрам, промотированные кобальтом или никелем [1]. Исследования, направленные на изучение процессов гидрирования, влияния структуры олефинов, а также диенов, их реакционной способности в условиях гидродесульфуризации бензина каталитического крекинга (БКК) являются актуальными. Полезно найти каталитическую систему, подходящую как для селективного гидрирования диолефинов, так и для гидродесульфуризации БКК.

В настоящей работе был синтезирован, охарактеризован биметаллический Ni-Mo-S катализатор с применением в качестве материала носителя мезопористого оксида кремния типа MCM-41 и изучено совместное гидрирование в присутствии этого катализатора бензотиофена (БТ) и 2,5-диметилгексадиена-2,4 (С6)

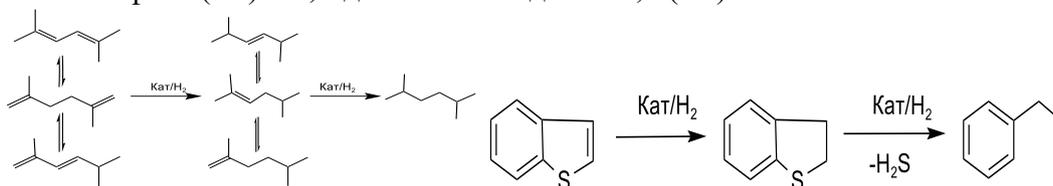


Схема 1. Гидрирование субстратов с катализатором NiMoS/MCM-41

Проведена оценка конверсии субстратов и состав продуктов гидрирования. Соотношение субстратов БТ/С6 варьировали от 4:1 до 1:5, при этом отношение суммы субстратов к катализатору (в пересчете на металл Мо) было 200:1. Найдено, что за 2 часа при 320°C и давлении водорода 5Мпа с увеличением доли диена в смеси конверсия БТ возрастает, выход этилбензола становится количественным. Конверсии диена С6 при любом соотношении субстратов высокие 93-99%, диен гидрируется с образованием преимущественно моноенов, полностью гидрированный продукт гексан образуется с выходом 9-26%.

Таблица 1. Конверсии бензотиофена и 2,5-диметилгексадиена-2,4 при гидрировании с NiMoS/MCM-41 и селективность по продуктам

БТ/С6 mol/mol	Конверсия С6, %	Селективность, %				Конверсия БТ, %	Селективность, %	
		Гексен-3	Гексен-2	Гексен-1	Гексан		БТ	ДГБТ
4:1	96	17	60	14	9	47	77	23
3:1	93	17	59	13	11	48	77	23
2:1	92	14	60	14	12	65	88	12
1:1	99	13	62	15	10	74	96	4
1:2	93	14	59	13	14	76	96	4
1:3	97	12	57	13	18	83	99	1
1:5	96	10	52	12	26	100	100	0

Работа выполнена в рамках государственного задания Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья (госбюджет, раздел 0110, номер ЦИТИС 121031300092-6).

### Литература

1. Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Pimerzin A. Enhanced HDS and HYD activity of sulfide Co-PMo catalyst supported on alumina and structured mesoporous silica composite // Catal. Today. 2021. V. 377. P.82–91.



## Платиновые катализаторы на основе пористых ароматических каркасов для гидрирования фурфурола

Дубиняк А.М., Бикбаева А.Ф.

Аспирант, 1 год обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

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

Пористые ароматические каркасы (PAF) – полимерные материалы, состоящие из соединенных углерод-углеродными связями ароматических колец, обладающие регулярной структурой и большой площадью поверхности. Преимущества PAF заключаются в высокой термической и химической стабильности, а также в возможности внедрения в их структуру различных функциональных групп, в связи с чем пористые ароматические каркасы используются в качестве перспективных носителей для гетерогенных катализаторов.

В данной работе катализатор Pt-PAF-30, полученный пропиткой немодифицированного каркаса PAF-30 хлоридом тетраамминплатины (II) с дальнейшим восстановлением боргидридом натрия, исследован в гидрировании фурфурола в водной среде (Рис.1). Стоит отметить, что процесс гидрирования фурфурола как правило неселективен, образуются такие продукты, как фурфуриловый спирт, 2-метилфуран, тетрагидрофурфуриловый спирт, фуран, различные циклические соединения (циклопентанол, циклопентанон) и т.д. Целесообразно исследовать процесс получения именно фурфурилового спирта, так как данное вещество применяется в качестве мономера для синтеза фурановых смол, обладающих превосходными химическими, термическими и механическими свойствами. Для достижения высокой селективности в ходе работы особое внимание уделялось подбору условий проведения реакции, металла, используемого в качестве активной фазы катализатора, а также свойств носителя.

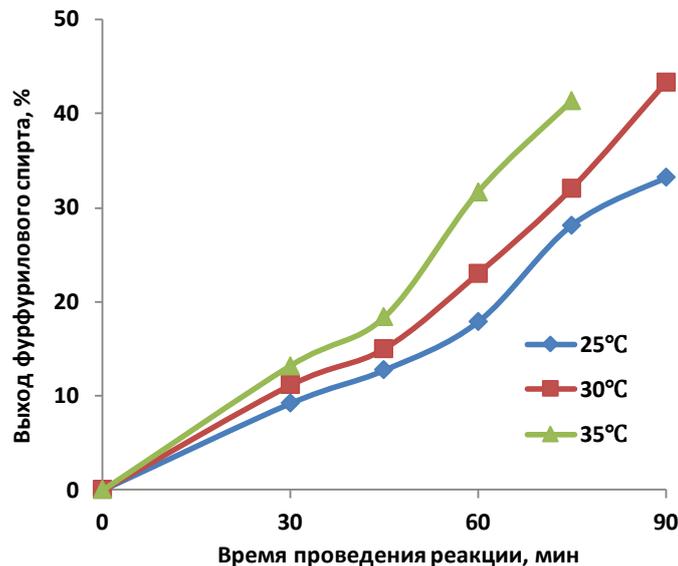


Рис. 1. Зависимость выхода фурфурилового спирта от времени реакции. Условия реакции: 60 мкл фурфурола (0.725 ммоль), 0.6 мл  $H_2O$ , 2 мг катализатора, 10 атм  $H_2$

Согласно представленному графику, выход фурфурилового спирта закономерно возрастает при повышении температуры и увеличении времени проведения реакции. Однако при достижении некоторых предельных значений этих параметров, последующее их повышение приводит к образованию побочных продуктов, преимущественно тетрагидрофурфурилового спирта и тетрагидрофурфураля, а значит, к потере селективности по фурфурилового спирта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 20-19-00380.





**Парофазная кристаллизация Sn-содержащего цеолита структурного типа BEA и его физико-химические и каталитические свойства в реакции получения  $\epsilon$ -капролактона**

**Ермаков И.А.,<sup>1</sup> Андриако Е.П.<sup>1,2</sup>, Бараков Р.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 нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

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

Оловосодержащий цеолит BEA (Sn-BEA) – материал со структурой цеолита BEA, в котором часть каркасообразующих атомов кремния изоморфно замещена на атомы олова, благодаря чему данный материал обладает мягкой льюисовской кислотностью.

Целью данной работы является получение материала Sn-BEA методом парофазной кристаллизации (ПФК), исследование механизма встраивания атомов олова в структуру BEA в процессе кристаллизации, а также изучение каталитических свойств образцов в реакции получения  $\epsilon$ -капролактона. Мольное соотношение исходных реагентов в оксидах было следующим: 1 SiO<sub>2</sub> : 0.008 SnO<sub>2</sub> : 0.5 ТЕАОН : 0.5 NH<sub>4</sub>F : 4.5 H<sub>2</sub>O. Синтез проводили в 2 стадии: выдержка при 100 °С в течение 24 часов и при 180 °С в течение 0 – 204 часов.

Показано, что после 37-ми часов синтеза образуется высококристаллический фазовочистый цеолит со структурой BEA. Отношение Si/Sn составляет 150 и остается постоянным на протяжении всего времени синтеза, выход твердой фазы также остается неизменным и составляет около 30%. Форма кинетической кривой зависимости объема микропор от времени, полученная по данным метода низкотемпературной адсорбции азота, полностью совпадает с кинетической кривой зависимости степени кристаллизации от времени, при этом индукционный период отсутствует. Объем микропор для высококристаллических образцов составляет около 0.2 см<sup>3</sup>/г. С использованием СЭМ было установлено, что после 14 часов синтеза начинают формироваться первичные кристаллы размером около 5 мкм. Спустя 22 часа синтеза формируются кристаллы, имеющие размер около 7 мкм и форму биусеченного октаэдра, которые при дальнейшей кристаллизации остаются неизменными.

Количество активных центров и их локализация оценивали методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Пиридин, адсорбированный на «закрытых» и «открытых» центрах дает полосы поглощения 1452 и 1548 см<sup>-1</sup> соответственно. Было показано, что через 24 часа олово начинает встраиваться в структуру цеолита, концентрация «открытых» центров составляет 20, а «закрытых» – 5 мкмоль/г. Показано, что максимальная встраиваемость олова достигается после 48 часов кристаллизации и концентрация «открытых» центров составляет 28, а «закрытых» – 6 мкмоль/г. Показано, что часть «закрытых» центров лабильна, то есть способна переходить в «открытые» в процессе гидролиза.

Каталитические свойства образцов были исследованы в реакции окисления циклогексанона в  $\epsilon$ -капролактон перекисью водорода. В качестве растворителя использовали 1,4-диоксан, в качестве внутреннего стандарта – декан. Реакцию проводили при температуре 90 °С в реакторе периодического действия при атмосферном давлении. Анализ продуктов проводили методом газовой хроматографии с ПИД. Для образца полученного спустя 22 часа синтеза, конверсия циклогексанона составила через 2 часа реакции 35 %, выход  $\epsilon$ -капролактона составил 23 %.

Таким образом, была разработана эффективная методика получения Sn-BEA методом ПФК во фторидной среде; высококристаллические образцы с наибольшей концентрацией активных центров были получены спустя 48 часов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №24-23-00218 <https://rscf.ru/project/24-23-00218/>)*



**In- и Ru,In-содержащие катализаторы гидрирования CO<sub>2</sub> в метанол: влияние состава и условий синтеза на характеристики катализатора****Ефремов Р.А.<sup>1</sup>, Машкин М. Ю.<sup>1,2</sup>, Баткин А.М.<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: roman\_yefremov@mail.ru*

За последние годы уровень выбросов CO<sub>2</sub> в атмосферу резко возрос. Одним из перспективных путей утилизации CO<sub>2</sub> является реакция его гидрирования с получением метанола, также возможно образование СО и диметилового эфира. В промышленности при получении метанола из синтез-газа используются преимущественно катализаторы состава CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако последнее десятилетие активно исследуют катализаторы на основе оксида индия, которые показывают более высокую селективность по метанолу — промышленно значимому продукту. Для повышения активности катализаторов часто дополнительно вводят небольшие количества благородных металлов, поскольку оксид индия обладает не очень высокой способностью к активации молекул водорода.

В ходе работы был синтезирован носитель ZrO<sub>2</sub> осаждением из раствора нитрата цирконии с помощью аммиака с последующей сушкой и прокаливанием при 350 °С в течение 4 часов. На его основе методом пропитки по влагеомкости раствором нитрата индия (III) был получен образец 5In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, с аналогичной процедурой сушки и прокаливания, а далее образец 0.5Ru/5In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> нанесением раствора Ru(OH)Cl<sub>3</sub>. Также были приготовлены образцы сравнения на коммерческом ZrO<sub>2</sub>, допированном оксидом лантана. Катализаторы были исследованы методами РФА, СЭМ-РСМА, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и протестированы в реакции гидрирования CO<sub>2</sub>.

Методом РФА установлено, что была получена аморфная модификация ZrO<sub>2</sub>. Результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для катализатора 5In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> показали, что образец мезопористый.

В реакции гидрирования CO<sub>2</sub> наибольшая конверсия CO<sub>2</sub> (80 % при 285 °С) достигается на образце 0.5Ru/ZrO<sub>2</sub>(La), однако при околонулевой селективности по метанолу, гидрирование происходит преимущественно с образованием метана. Самую высокую селективность по метанолу демонстрируют образцы 5In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(La) и 0.5Ru/5In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(La), но при этом образец 5In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(La) показывает высокую селективность уже при 225 °С. Таким образом, лучшими характеристиками из полученных образцов обладает 5In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(La): при повышении температуры до 310 °С практически не происходит потери селективности по метанолу, наблюдается ее снижение до 84 % при конверсии CO<sub>2</sub> 2.6 %, производительность составила 0.25 Г<sub>метанол</sub>Г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>ч<sup>-1</sup>.

■ 0.5Ru/5In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> ● 5In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> ▲ 0.5Ru/ZrO<sub>2</sub>(La) ▼ 0.5Ru/5In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(La) ◆ 5In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(La)

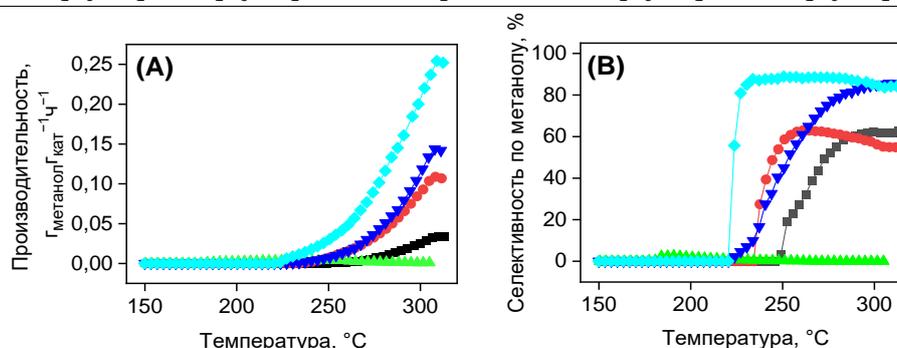


Рис. 1. **А** Зависимость производительности и **В** селективности по метанолу от температуры в реакции гидрирования CO<sub>2</sub>

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007)





**Ni- и Cu-содержащие катализаторы для селективного гидрирования  
диметиллоксалата до этиленгликоля**  
**Журавлева В.С.<sup>1,2</sup>, Шестеркина А.А.<sup>1</sup>**

*Студент 2 курса магистратуры*

<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: [vickey.vi202@gmail.com](mailto:vickey.vi202@gmail.com)*

Гидрирование сложных эфиров до соответствующих спиртов представляет значительный интерес, поскольку эта реакция находит применение в нефтехимическом и тонком органическом синтезе, а также в производстве биотоплива. Продукты реакции, такие как этанол, пропанол и этиленгликоль, широко используются в пищевой, топливной, химической и других отраслях промышленности [1]. Промышленным катализатором гидрирования сложных эфиров выступает катализатор Адкинса (хромиты меди и цинка), который активен лишь при высоких температурах 200-300 °С и давлении водорода 10-20 МПа [2]. В настоящее время, разработка эффективных, экологически безопасных каталитических систем на базе неблагородных металлов для селективного гидрирования сложных эфиров до соответствующих спиртов является актуальной задачей, стоящей перед учеными.

Нами, в данной работе, были синтезированы как монометаллические Ni и Cu-содержащие каталитические системы, так и биметаллические образцы, модифицированные небольшим количеством (от 0.5 до 1 масс. %) благородного металла, в частности Pd и Pt. Монометаллические катализаторы были приготовлены методами осаждения термическим гидролизом мочевины и пропитки носителя SiO<sub>2</sub> по влагоемкости. Модифицирование монометаллических образцов благородным металлом осуществляли методом пропитки из водных растворов H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>. Синтезированные образцы исследовали комплексом физико-химических методов анализа, такими как РФА, ПЭМ, РФЭС, ТПВ-Н<sub>2</sub>. Методом РФА была обнаружена фаза филлосиликатов меди и никеля в образцах, полученных методом осаждения, а оксидная фаза металла наблюдалась в образцах, приготовленных методом пропитки. Морфология образцов была исследована методом ПЭМ, где в образцах, полученных пропиткой, визуализировались сферические наночастицы, а в осажденных образцах наблюдалось образование нитевидной структуры, что подтверждает образование фазы филлосиликата.

Каталитическую активность синтезированных образцов исследовали в реакции селективного гидрирования диметиллоксалата (ДМО) до этиленгликоля (ЭГ). Реакцию проводили в установке проточного типа, оснащенной реактором из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора. Условия проведения реакции были следующими: T = 160-200 °С, p<sub>H<sub>2</sub></sub> = 3.0 МПа, расход H<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин, расход исходной смеси (10 масс. % ДМО в метаноле) составлял 0.06 мл/мин, мольное отношение H<sub>2</sub>/исходная смесь составляло 65:1, загрузка катализатора составляла 100 мг. Среди всех синтезированных катализаторов лучшие каталитические свойства показал биметаллический 1Pt/10Cu/SiO<sub>2</sub> катализатор: конверсия ДМО составила 99.5 % с селективностью образования ЭГ 97.7 %.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ, № 23-73-01034.*

#### **Литература**

1. R. S. Costa, B. S. R. Aranha, A. Ghosh, A. O. Lobo, E. T. S. G. da Silva, D. C. B. Alves and B. C. Viana Production of oxalic acid by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> using silver-carbon material from babassu coconut mesocarp // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2020. Vol. 147. P. 109678.
2. D. Kubička, J. Aubrecht, V. Pospelova, J. Tomášek, P. Šimáček and O. Kikhtyanin Catalytic conversion of furfural-acetone condensation products into bio-derived C<sub>8</sub> linear alcohols over Ni-Cu/Al-SBA-1 // Catalysis Communications. 2018. Vol.114. P. 42-45.





## Катализаторы разложения $N_2O$ на основе нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита $LaCoO_3$ . Ключевая роль природы носителя и концентрации фазы $LaCoO_3$

Землянский П.В.<sup>1</sup>, Морозов Д.А.<sup>2</sup>

Аспирант 2 года

<sup>1</sup>Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет Московский институт стали и сплавов, Москва, Россия

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

Закись азота ( $N_2O$ ) является парниковым газом с потенциалом глобального потепления в 310 раз выше, чем у  $CO_2$ . Для разложения закиси азота предложен широкий спектр катализаторов: индивидуальные и модифицированные металлами цеолиты, материалы на основе благородных металлов и смешанные оксиды, в особенности перовскитоподобные. Перовскиты рассматриваются как перспективные каталитические системы для разложения  $N_2O$ , благодаря их стабильности при высоких температурах в присутствии водяного пара, а также низкой стоимости. Массивный перовскитоподобный  $LaCoO_3$  известен как высокоактивный катализатор разложения закиси азота [1]. Однако в данной реакции до сих пор не изучены нанесенные системы на основе  $LaCoO_3$ .

В настоящей работе синтезирован ряд катализаторов разложения  $N_2O$  состава  $LaCoO_3(20\%)/$ Носитель (коммерческие носители фирмы Saint-Gobain:  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-La_2O_3$ ,  $ZrO_2-WO_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ ). Для получения пропиточных растворов пользовались методом Пекини с использованием глицина в качестве органической добавки. Синтезированные материалы охарактеризованы следующими методами анализа: РФА, СЭМ-PCMA, адсорбция-десорбция азота, ИКС диффузного отражения молекул зондов, РФЭС и др. Получен следующий ряд активностей исследованных катализаторов в реакции разложения  $N_2O$ :  $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-La > LaCoO_3(20\%)/ZrO_2 > LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-W > LaCoO_3(20\%)/SiO_2 > LaCoO_3(20\%)/Al_2O_3$ . Такая закономерность может быть связана с различной концентрацией координационно-ненасыщенных ионов кобальта, что подтверждается аналогичным рядом интенсивностей полос при 2057-2078  $cm^{-1}$  в ИК спектре диффузного отражения с использованием CO в качестве молекулы-зонда.

Для лучшего из носителей ( $ZrO_2-La$ ) была проварьирована концентрация фазы  $LaCoO_3$ : 10%, 15%, 20% и 25%. Активность полученных катализаторов проходит через максимум, соответствующий 20% фазы  $LaCoO_3$  (рис. 1). Это может быть связано с тем, что при данной концентрации количество активных центров, доступных для молекулы  $N_2O$ , является максимальным среди всей серии образцов.

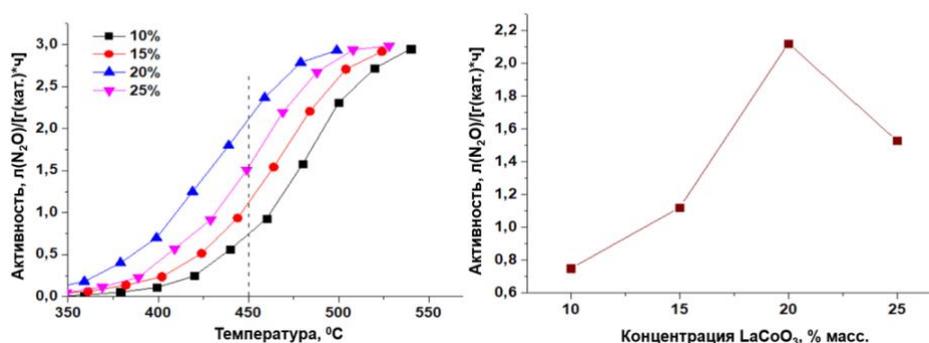


Рис. 1. Активность образцов  $LaCoO_3(X\%)/ZrO_2-La$  в разложении  $N_2O$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007).

### Литература

1. Russo N., Mescia D., Fino D., Saracco G., Specchia V.  $N_2O$  decomposition over perovskite catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. Vol. 46. P. 4226-4231.





## Влияние способа приготовления на каталитические свойства систем Ni/CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> в углекислотной конверсии метана

Зорина А.А., Каплин И.Ю.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [annazaria47@mail.ru](mailto:annazaria47@mail.ru)

Углекислотная конверсия метана (УКМ) в синтез-газ – перспективный способ переработки метана и снижения эмиссии парниковых газов (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>). Содержащие никель системы по активности в УКМ сравнимы с катализаторами на основе благородных металлов, однако подвержены существенной дезактивации. Применение различных методов приготовления (например, использование темплатного синтеза или варьирование способа введения активного металла) позволяет влиять на размер и дисперсность активного компонента [1].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния содержания никеля и способа приготовления на активность в УКМ систем Ni/CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> (мол.отн. Ce/Sn = 9/1).

Синтез смешанных оксидов проводили в присутствии органического темплата Плюроник-123. Оксидную матрицу прокачивали при 800°C, никель (9 масс.%) вводили методами влажной пропитки (WI), осаждения-нанесения (DP), соосаждения (CP). Восстановление (0.1 г) проводили при 750°C перед каталитическими испытаниями, эксперимент – при 800°C с использованием реакционной смеси: CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1/2 (F<sub>0</sub> = 30 мл/мин). Анализ продуктов осуществляли с помощью газового хроматографа.

Все образцы активны в УКМ. 9Ni/CeSn-WI показывает наибольшую стационарную конверсию реагентов (X(CH<sub>4</sub>) = 32%, X(CO<sub>2</sub>) = 51%) по сравнению с 9Ni/CeSn-CP (X(CH<sub>4</sub>) = 26%, X(CO<sub>2</sub>) = 45%) и 9Ni/CeSn-DP (X(CH<sub>4</sub>) = 18%, X(CO<sub>2</sub>) = 36%) (рис.1). По данным ex situ РФЭС 9Ni/CeSn-WI и 9Ni/CeSn-DP имеют одинаковое соотношение Ce/Ni, равное 0.46 и 0.51 соответственно. Для образца 9Ni/CeSn-CP это значение существенно выше (Ce/Ni = 2.75), что указывает на локализацию Ni(II) в объеме. Согласно ТПВ-H<sub>2</sub>, максимумы восстановления 9Ni/CeSn-WI и 9Ni/CeSn-CP смещены в высокотемпературную область относительно профиля 9Ni/CeSn-DP, что отвечает усилению взаимодействия Ni-носитель. Способ введения активного металла влияет на размер и дисперсность частиц. Использование метода соосаждения приводит к наиболее сильному взаимодействию компонентов, что отражается в снижении каталитической активности, но повышении стабильности и устойчивости к дезактивации. Наименьшие значения конверсии реагентов показывает система со слабым взаимодействием Ni-носитель. Оптимальные размер и дисперсность Ni объясняют более высокую активность 9Ni/CeSn-WI в изучаемом временном интервале.

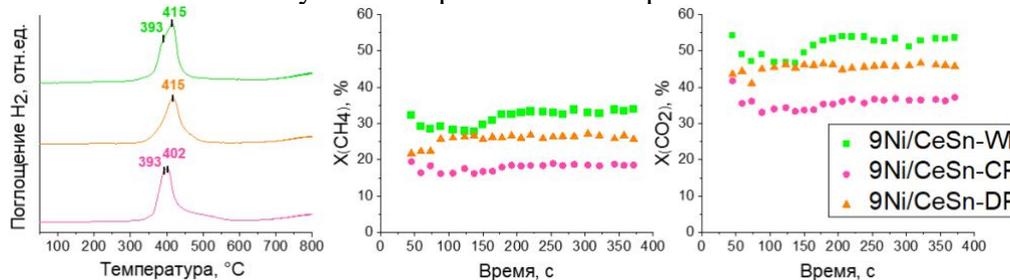


Рис. 1. Результаты ТПВ-H<sub>2</sub> и каталитических испытаний в УКМ (конверсия (X) CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> от времени)

Исследования методами ПЭМ, ЭПР, ИК позволили выявить влияние химического состояния элементов на поверхности, а также текстурных и морфологических характеристик полученных систем на их активность и стабильность в реакции УКМ.

Авторы благодарят Программу развития Московского университета.

### Литература

1. Jang W. et al. // Catalysis Today. 2019. V. 324. P. 15–26.



**Особенности протекания углекислотной конверсии метана на твердых растворах****Gd(Co,Mn)O<sub>3</sub>****Ибрагимова К.Ю., Бельянская О.С., Волик Н.И.,****Хайруллина И.А., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф.***Студент, 4 курс бакалавриата**Российский Университет Дружбы Народов,**факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия**E-mail: [1032201766@pfur.ru](mailto:1032201766@pfur.ru)*

Современные тенденции, направленные на снижение углеродного следа жизнедеятельности человека, определяют необходимость разработки эффективных и устойчивых каталитических систем в процессе сухого риформинга. Помимо этого, продукты утилизации основных парниковых газов являются ценным сырьем для нефтехимического синтеза. Такими материалами, удовлетворяющими требованиям к активности, селективности, термо- и хеостабильности, являются сложные оксиды со структурой перовскита.[1]

В настоящей работе рассмотрена каталитическая активность смешанных сложных оксидов со структурой перовскита Gd(Co,Mn)O<sub>3</sub> в реакции получения синтез-газа углекислотной конверсией метана. Сложные оксиды были получены золь-гель методом с использованием лимонной кислоты [2] и охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования. 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<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> = 1:1.

Показано, что внедрение марганца в анионную подрешетку сложного оксида привело к ингибированию процесса углекислотной конверсии метана. В случае марганецсодержащих образцов наблюдалось смещение температуры процесса в сторону более низких температур в отношении X<sub>50%</sub> конверсий CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> почти на 300 К в сравнении с незамещенным кобальтитом, а соотношение синтез-газа не достигало стехиометрической единицы, что может быть связано с более интенсивным протеканием побочного процесса восстановления CO<sub>2</sub>. Однако несмотря на более низкие каталитические характеристики, на сложных оксидах с марганцем в структуре наблюдалось меньшее зауглероживание поверхности. И образование в качестве побочных продуктов следовых количеств углеводородов позволило предположить, что адсорбция метана на атомах марганца преимущественно протекает через формирование CH<sub>x</sub>-частиц.

Таким образом, результаты работы показывают перспективность каталитических систем состава Gd(Co,Mn)O<sub>3</sub> в получении синтез-газа углекислотной конверсией метана.

*Публикация выполнена в рамках проекта № 24-29-00341 Системы грантовой поддержки Российского научного фонда, <https://rscf.ru/project/24-29-00341>.*

**Литература**

1. Anastasios I. Tsiotsias a, Nikolaos D. Charisiou a (2022). Towards maximizing conversion of ethane and carbon dioxide into synthesis gas using highly stable Ni-perovskite catalysts// J. of CO<sub>2</sub> Utilization
2. Alireza Jahangiri a, Majid Saidi b, (2022). Syngas production via auto-thermal methane reforming using modified perovskite catalysts: Performance evaluation of La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>NiO<sub>3-δ</sub> perovskite oxides// Fuel





## Превращение $\text{CO}_2$ на бифункциональном катализаторе в зависимости от расположения оксидного и цеолитного компонентов

Иванов Г.К., Маерле А.А.

Студент, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: [grigorii.ivanov@chemistry.msu.ru](mailto:grigorii.ivanov@chemistry.msu.ru)

На сегодняшний день хорошо изучена конверсия  $\text{CO}_2$  в синтез-газ, а процесс превращения  $\text{CO}_2$  в метанол внедрён в промышленность. Основные же усилия направлены на получение продуктов, содержащих два и более атома углерода, включая ДМЭ, олефины, жидкие топлива, которые высоко ценятся на рынке. В сравнении с  $\text{C}_1$ -продуктами, синтез  $\text{C}_{2+}$ -продуктов – более сложная задача из-за инертности  $\text{CO}_2$ , высокой энергии связи C–C и, прежде всего, большого числа конкурирующих реакций, протекающих при высокой температуре гидрирования и приводящих к образованию  $\text{C}_1$ -продуктов. Поэтому получение  $\text{C}_{2+}$ -продуктов путем гидрирования  $\text{CO}_2$  осуществляют при помощи двух последовательных стадий: на металлооксидном катализаторе образуется  $\text{CH}_3\text{OH}$  с последующим превращением в углеводороды на цеолитном катализаторе. Два этих этапа можно объединить, если проводить процесс в одну стадию на бифункциональном катализаторе. Целью работы является разработка эффективного катализатора на основе  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  и цеолита со структурой MFI, который позволит снизить температуру реакции без значительных потерь в активности и, как следствие, уменьшит долю CO в продуктах реакции.

Исследование физико-химических свойств катализаторов и их компонентов проводили методами низкотемпературной адсорбции азота, химического анализа, ТПД  $\text{NH}_3$ , ТПВ- $\text{H}_2$ , РФА. Каталитические свойства исследовали в проточном реакторе в диапазоне температур 200–380 °С, давлении 27 атм, массовой скорости подачи сырья 2,25 ч<sup>-1</sup>, мольном отношении  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$  и различным расположением гидрирующего и цеолитного компонентов в реакторе. Продукты реакции анализировали хроматографически. Было взято четыре типа различного расположения компонентов катализатора: (1) фракция из механической смеси оксида и цеолита (0,25–0,5 мм), (2) смесь фракции каждого компонента, (3) слои, разделённые слоем кварца, (4) фракция (0,25–0,5 мм), состоящая из оксида (0,1 мм), впрессованного в цеолит.

В результате проведённых экспериментов установлено, что максимальная конверсия достигнута для катализатора, полученного перетиранием активных компонентов.

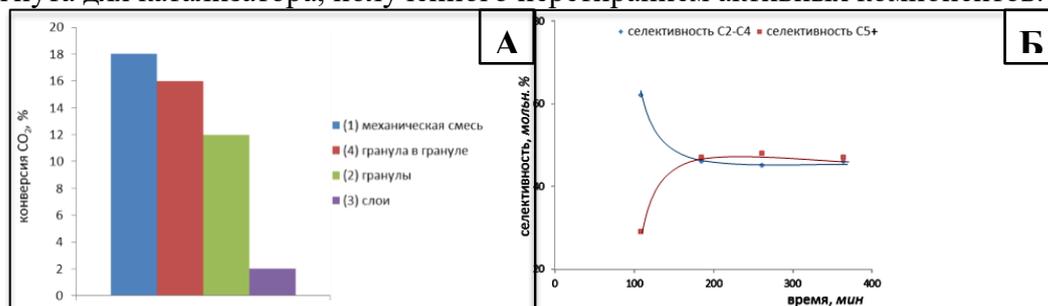


Рис.1 А Конверсия  $\text{CO}_2$ , в зависимости от расположения активного компонента  
Б Селективности по продуктам (исключая CO)

Установлено, что при правильном подборе условий и катализатора можно регулировать селективность реакции, что отличает метанол-опосредованный синтез от синтеза Фишера-Тропша, продукты которого подчиняются статистическому распределению Андерсона-Шульца-Флори. Так же по результатам экспериментов можно сделать вывод о том, что деление на две отдельные стадии оказывается условным: они сливаются в один процесс со сложным механизмом.

Исследование выполнено в рамках госбюджетной темы «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ».



**Катализатор 1%Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> для восстановления оксимов: исследование причин высокой активности и селективности****Иванова И.И.<sup>1,2</sup>, Редина Е.А.<sup>1</sup>***Студент, 4 курс специалитета*<sup>1</sup>*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 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)*

Каталитическая система 1%Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, представляющая собой наночастицы платины, нанесенные на смешанный оксид Ce<sup>IV</sup>-Zr<sup>IV</sup>, обладает неожиданно высокой эффективностью в реакциях восстановления азот- и кислородсодержащих органических соединений. Ранее нашей научной группой было показано, что катализатор 1%Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> обеспечивает селективное гидрирование карбонильных и нитросоединений в обычных условиях, тем самым позволяя легко получать соответствующие спирты и амины [1].

Несмотря на простоту метода, низкая синтетическая доступность нитросоединений осложняет их применение в целях получения аминов, поэтому более рациональным является процесс восстановления оксимов – важнейших промежуточных продуктов в фармацевтическом синтезе [2]. Нами было обнаружено, что использование катализатора 1%Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> в реакции гидрирования оксимов приводит к их селективному восстановлению с образованием соответствующих аминов за 1–4 часа при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Столь высокая активность и селективность обсуждаемой каталитической системы могут быть связаны со способностью 1%Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> к активации молекул водорода уже при комнатной температуре. Согласно данным ТПВ-H<sub>2</sub>, на катализаторах 1%Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и 1%Pt/CeO<sub>2</sub>, в отличие от образцов, нанесенных на SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>, происходит интенсивное поглощение H<sub>2</sub> в низкотемпературной области (от –50 до +25°C). Наблюдаемое явление может быть связано с эффектом спилловера водорода – перехода активных форм водорода с поверхности наночастиц платины на поверхность носителя, сопровождающегося его восстановлением. Активация водорода при комнатной температуре подтверждается результатами экспериментов по исследованию катализатора 1%Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> методом спектроскопии ЯМР твердого тела. В спектрах образца 1%Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с предварительно адсорбированным водородом наблюдается сигнал при –5 м.д., соответствующий образованию гидрида на поверхности Pt, в то время как в случае катализатора 1%Pt/SiO<sub>2</sub> адсорбированный молекулярный водород остаётся единственной наблюдаемой формой [3].

**Литература**

1. 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.
2. 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.
3. Redina E.A., Krylov I.B., Novikov R.A., Kapustin G.I., Tkachenko O.P., Vikanova K.V., Ivanova I.I., Dmitrenok A.S., Kustov L.M. High-performance Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes to unsaturated alcohols under mild reaction conditions: “Giant” hydrogen spillover behind the activity enhancement // *J. catal.* 2024. Vol. 429. P. 115231.





## Разработка эффективного катализатора низкотемпературного окисления СО на основе допированного смешанного оксида меди и марганца

*Квасова Е.С.<sup>1,2</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: [es.kvasova@catalysis.ru](mailto:es.kvasova@catalysis.ru)*

Перспективными объектами в области окислительного катализа являются двойные оксиды состава  $\text{CuVO}_2$  (В – трёхвалентный переходный металл) со структурой типа делафоссит/креднерит [1]. Вариация условий и методик синтеза позволяет получать двойные оксиды  $\text{CuVO}_2$  с различными каталитическими свойствами. Структура таких оксидов за счет присутствия металлов переменной валентности обуславливает возможность протекания различных окислительно-восстановительных переходов, что, как следствие, приводит к модификации их реакционных и каталитических свойств в сравнении с индивидуальными оксидами [2].

Целью работы является разработка катализатора низкотемпературного окисления СО на основе смешанного оксида меди и марганца, допированного добавками хрома и кобальта. Фазовый состав, особенности структуры определены с помощью методов рентгеновской дифракции. Состояние поверхности исходных образцов, а также поверхностный состав соединений после контакта с реакционной средой изучены методом РФЭС. Термическую стабильность исследовали методом термогравиметрии при нагреве в гелии или на воздухе. Каталитические испытания проводили в реакции окисления СО как в сухих условиях, так и в присутствии паров воды.

Разработаны методики синтеза реперных двойных оксидов  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{CuCoO}_2$  со структурой делафоссит-типа с помощью гидротермального и глицин-нитратного подходов. На поверхности  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{CuCoO}_2$  хром и кобальт преобладали в трехвалентном состоянии ( $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ ), тогда как медь присутствовала в виде комбинации форм  $\text{Cu}^{1+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Ниже 100 °С заметную активность в реакции сухого окисления СО демонстрировал только образец  $\text{CuCrO}_2$ , который мог быть активирован при нагреве до 500 °С в связи с формированием частиц медно-хромовой шпинели.

Образцы  $\text{CuMnO}_2$  со структурой креднерит-типа, допированные хромом или кобальтом, были получены по методике гидротермального синтеза. Установлено, что допирование до 20 ат.-% как хромом, так и кобальтом, приводит к заметной модификации структуры частиц креднерита, тогда как при введении 50 ат.-% добавки вместо частиц креднерита формируются частицы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а также шпинели  $\text{Mn}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$  или  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  соответственно. В условиях сухого окисления СО допирование  $\text{CuMnO}_2$  как кобальтом, так и хромом заметно повышает каталитическую активность медно-марганцевого катализатора, что особенно проявляется при испытаниях с нагревом до 350 °С, вызывающим фазовый переход креднерит→шпинель. Установлено, что в отличие от хрома введение до 20 ат.-% кобальта повышает устойчивость медно-марганцевого катализатора к парам воды, способствуя заметной каталитической активности, начиная с 50 °С.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-73-10127 от 14.08.2023 года).*

### Литература

1. Mao L., Mohan S., Mao Y. Delafossite  $\text{CuMnO}_2$  as an Efficient Bifunctional Oxygen and Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalyst for Water Splitting // Journal of The Electrochemical Society. 2019. № 6(166). P. H233–H242.
2. Christopher J., Swamy C.S. Catalytic activity and XPS investigation of dalofossite oxides,  $\text{CuMO}_2$  (M=Al, Cr or Fe) // Journal of Materials Science. 1992. № 5(27). P. 1353–1356.





## Pt-содержащие катализаторы гидродеоксигенации компонентов лигноцеллюлозной бионефти на основе силанизированного галлуазита

Климовский В.А., Засыпалов Г.О., Стыценко В.Д.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина,  
факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

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

Гидродеоксигенация (ГДО) является перспективным способом снижения содержания кислорода в жидких продуктах пиролиза лигноцеллюлозной биомассы. Использование Pt-содержащих катализаторов представляет особый интерес ввиду их высокой активности в реакциях гидрирования и гидрогенолиза углеродсодержащего сырья.

Одним из ограничений в применении нанесенных катализаторов в ГДО бионефти является дезактивация активной фазы, которая протекает вследствие высокой кислотности, содержания воды и фенольных соединений в составе бионефти.

В текущей работе были синтезированы Pt-содержащие катализаторы (содержание платины 2 масс. %) на основе галлуазита, модифицированного органическими силанами. Исследована активность синтезированных катализаторов в ГДО модельных молекул бионефти фенола, анизол и гваякола. Каталитические испытания проводили в интервале температур в реакторах периодического действия 120–180 °С при давлении  $H_2 = 3.0$  МПа и мольном соотношении субстрат/металл = 200 в течении 3ч.

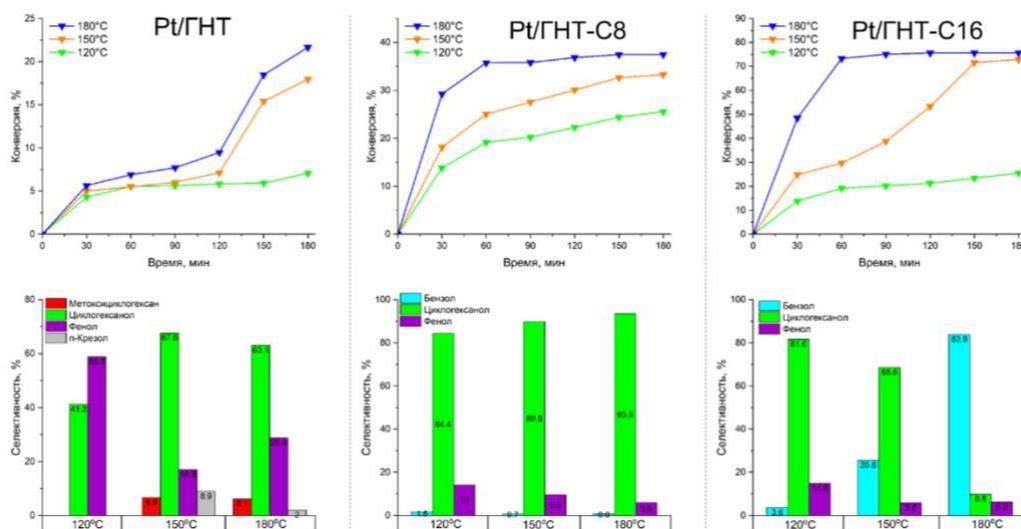


Рис. 1. — Кинетика и селективность по продуктам гидродеоксигенации модельной смеси анизол-вода на катализаторах Pt/GHT, Pt/GHT-C8, Pt/GHT-C16

При использовании Pt-содержащих катализаторов основным маршрутом протекания ГДО выступала деоксигенация. Гидрогенолиз связей  $C_{аром}-OH$  и  $C_{аром}-OCH_3$  в органических субстратах позволил снизить соотношение O/C для смеси продуктов

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект №. 23-29-00589.

### Литература

1. Zhang Q. et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research //Energy conversion and management. – 2007. – Т. 48. – №. 1. – С. 87-92.





## Наночастицы интерметаллидов на основе Pd как катализаторы гидрирования диоксида углерода в метанол

Коляденков А.Р.<sup>1,2</sup>, Рассолов А.В.<sup>1</sup>, Стахеев А.Ю.<sup>1</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

E-mail: [kolyadenkov.ar@phystech.edu](mailto:kolyadenkov.ar@phystech.edu)

Большой интерес в настоящее время представляет вопрос использования диоксида углерода в качестве сырья для получения продуктов с добавленной стоимостью. Это обусловлено постепенным истощением природных источников углерода и необходимостью снижения углеродного следа человечества. Один из эффективных способов решения указанной проблемы – каталитическое гидрирование диоксида углерода до метанола, что связано с широким применением метанола в ряде технологических процессов [1].

Как правило, метиловый спирт в промышленности получают из синтез-газа на CuZn катализаторах. Подобные каталитические системы также используют и для получения метанола путем гидрирования диоксида углерода. Однако эти катализаторы имеют ряд недостатков, которые могут выступать в качестве основных причин их малой эффективности в данном процессе. В частности, с ходом процесса происходит увеличение скорости протекания нежелательного маршрута восстановления CO<sub>2</sub> до CO, что снижает выход и селективность по метанолу. Еще одной проблемой является дезактивация CuZn катализаторов при контакте с водой – одним из побочных продуктов реакции. Поэтому актуальной задачей является поиск новых каталитических систем синтеза метанола, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью.

Так, наиболее интересные результаты были получены для интерметаллических катализаторов на основе Pd [2-4].

Данное исследование направлено на исследование формирования интерметаллических наночастиц различного состава Pd<sub>x</sub>M<sub>y</sub> (где M=Fe, Ga, In). Основные особенности этого процесса были изучены с использованием комплекса физико-химических методов (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия адсорбированного CO, просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция N<sub>2</sub>). Также установлена взаимосвязь каталитических свойств этих композиций от состава интерметаллидов в процессе гидрирования CO<sub>2</sub> в метанол. Полученные результаты могут свидетельствовать о потенциале применения PdIn-интерметаллидов в качестве катализаторов в целевом процессе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00510).

### Литература

1. Olah G.A., Goepfert A., Surya Prakash G.K. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2005. V. 44. P. 2636-2639.
2. García-Trenco A., Regoutz A., White E. R., Payne D. J., Shaffer M. S. P., Williams C. K. PdIn intermetallic nanoparticles for the Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol // *App. Catal. B: Environmental.* 2018. V. 220. P. 9-18.
3. Snider J. L. et al. Revealing the Synergy between Oxide and Alloy Phases on the Performance of Bimetallic In–Pd Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol // *ACS Catal.* 2019. V. 9. P. 3399-3412.
4. Kaiser A., Sreedevi U. Influence of reduction temperature on the formation of intermetallic Pd<sub>2</sub>Ga phase and its catalytic activity in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol // *Greenhouse Gas. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 529-538.





**Деполимеризация лигнина в сверхкритическом гексане на катализаторе Ru/C**  
**Коротаева А.М.<sup>1,2</sup>, Боброва Н.А.<sup>2,3</sup>, Богдан Т.В.<sup>2,3</sup>, Богородский С.Э.<sup>2</sup>, Богдан В.И.<sup>2</sup>**  
*Студентка 3 курса, бакалавриат*

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*  
*E-mail: [Korotaevaanastasiyam@gmail.com](mailto:Korotaevaanastasiyam@gmail.com)*

С целью совершенствования методов переработки лигнина в ценные химические вещества в настоящей работе исследована термическая конверсия гидролизного лигнина в сверхкритическом *n*-гексане – с последующим гидрированием молекулярным водородом на Ru/C-катализаторе. В качестве субстрата лигнина для исследования использовали медицинский препарат "Полифепан" (энтеросорбент, содержание лигнина не менее 90 %) в форме порошка. Полученные данные свидетельствуют о том, что при температуре 250 °С и давлении 15.3 МПа происходит значительная деполимеризация гидролизного лигнина в среде сверхкритического *n*-гексана. Степень деполимеризации гидролизного лигнина в *n*-гексане составляла 16.7 %. Основными продуктами такой обработки являются ароматические мономеры лигнина – гваякол и ряд алкилгваяколов. Последующее гидрирование при температуре 250 °С и давлении 9.0 МПа молекулярным водородом на катализаторе Ru/C приводит к расщеплению арильных С-О и алифатических С-С связей фенольных фрагментов с образованием смеси продуктов: растворимых фенолпроизводных олигомеров и мономеров, продуктов их гидрирования. Анализ газовой фазы показал наличие насыщенных углеводородов ряда С<sub>1</sub>-С<sub>7</sub>. Присутствуют циклические углеводороды, такие как метилциклопентан. Главным результатом гидрирования лигнина в гексане выступают алкил-циклогексаны, при полном отсутствии фенолов в продуктах расщепления лигнина. Это указывает на то, что при наличии катализатора Ru/C деоксиметилирование гваякола проходит легко. Но использование гексана увеличивает общее количество продуктов гидрирования. Таким образом, в сочетании с катализатором Ru/C *n*-гексан в сверхкритических условиях действует как эффективный донор водорода.





## Взаимосвязь строения и активности в катализе CO-PROX цеолитов Co/Pt/ZSM-5, полученных на основе ацетатных комплексов платины

Коршунова М.А., Кротова И.Н., Удалова О.В.

Студентка, 2 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)

Одним из путей повышения эффективности катализаторов селективного окисления CO в присутствии водорода (CO-PROX) является использование биметаллических систем, включающих платину и переходный металл. Ранее мы обнаружили синергизм действия кобальта и платины, при модифицировании цеолита ZSM-5 этими металлами. Данная работа посвящена оптимизации условий получения наиболее активного биметаллического катализатора. В работе использовали модифицированный ионами кобальта и платины цеолит ZSM-5 с разным силикатным модулем ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30, 55$ ). Платину и кобальт наносили последовательно пропиткой цеолита по влагоемкости раствором ацетатного комплекса платины  $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_{2.5}$ , полученного по методике [1], и ацетата кобальта. Содержание Pt составляло 0.1-0.2%мас, содержание Co варьировали от 0.5% до 2.5%мас. Каталитическую активность тестировали в реакции CO-PROX (реакционная смесь: 1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 49%H<sub>2</sub>, 49%He) при температурах 50-250°C. Синтезированные композиты катализируют селективное окисление CO, при этом конверсия CO на монометаллических образцах не достигает 100% даже при температурах выше 190°C. На активность образцов Pt/Z значительно влияют условия синтеза. Максимальная конверсия CO увеличивается на 15-20% при использовании поэтапной термообработки при 200°C и 300°C по сравнению с термообработкой при 200°C. По данным РФЭС при этом меняется электронное состояние платины. В случае биметаллических образцов Co/Pt/Z проявляется синергизм каталитического действия Co и Pt, в зависимости от условий окисления CO с 100% конверсией протекает при температурах 50-150°C. Существенную роль в активности играет соотношение Co и Pt, введенных на поверхность цеолита. Зависимости конверсии CO от содержания кобальта различны для цеолитов с разным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (30, 55) (рис.1). В первом случае конверсия монотонно возрастает при увеличении содержания Co, во втором проходит через максимум при содержании Co 1%. По данным РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода электронное состояние платины и кобальта в биметаллических образцах изменяется по сравнению с монометаллическими аналогами. Увеличивается доля Co в степени окисления 3<sup>+</sup> и доля восстановленной Pt, что свидетельствует о взаимодействии металлов на поверхности биметаллических композитов. Обсуждается взаимосвязь строения и каталитического поведения.

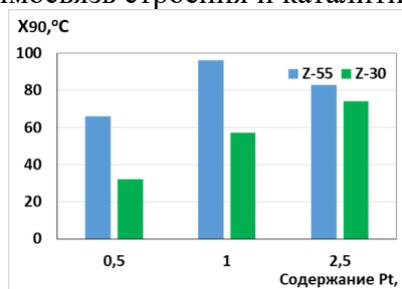


Рис.1. Конверсия CO при 90°C на образцах Co/Pt/Z с разным силикатным модулем  
Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ. Авторы выражают благодарность Черкашиной Н.Д. и Столярову И.П. за предоставление ацетатного комплекса платины.

### Литература

[1] Cherkashina N. et. al. Platinum Acetate Blue: Synthesis and Characterization // Inorg. Chem. 2014. Vol. 53. P. 8397-8406.



## Изучение реакции гидрирования 2-метил-2-пентенала с применением систем типа Rh/третичный амин

Кувандыкова Е.А., Горбунов Д.Н., Ненашева М.В.

Студент, 5 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 [1].

Альдегиды, синтезированные по реакции гидроформилирования, по большей части используются для получения других продуктов, таких как амины, ацетали, спирты. Кроме того, за стадией гидроформилирования может следовать ещё одна реакция образования C–C связи, такая, как, например, реакция альдольно-кетоновой конденсации. Таким способом можно получать разветвлённые сопряжённые непредельные альдегиды, из которых гидрированием в различных условиях можно получить различные продукты – разветвлённые насыщенные и непредельные спирты, разветвлённые альдегиды. В промышленности эта реакция является одной из стадий синтеза пластификаторов на основе фталатов.

На данный момент существуют примеры каталитических систем для тандемного процесса гидроформилирования-конденсации-гидрирования [2]. Интерес представляет изучение систем типа Rh/третичный амин для указанной последовательности реакций.

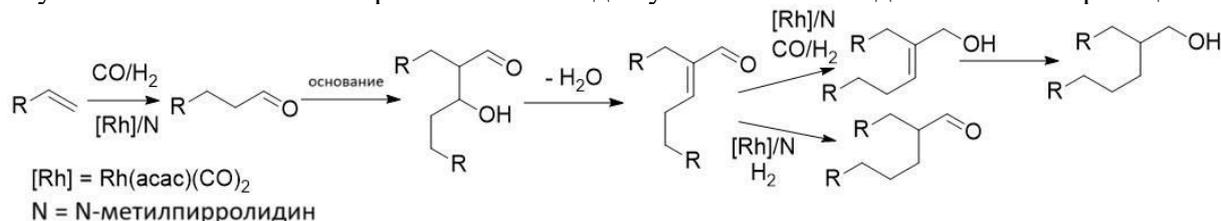


Рис.2. Схема тандемного процесса гидроформилирования-конденсации-гидрирования

Для оптимизации условий тандемной реакции необходимо изучение отдельных её стадий. В частности, особый интерес представляет возможность получать различные продукты варьированием условий. В настоящей работе изучалось гидрирование 2-метил-2-пентенала, продукта альдольно-кетоновой конденсации пропаналя, в различных условиях, продукты анализировали методами ГХ, ЯМР и ГХ-МС. При проведении гидрирования под давлением водорода 3.0 МПа (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> 2.0 мг, бензол 2.5 мл, N-метилпирролидин 0.5 мл, субстрат 0.3 мл, 100°C, 3 ч) реакция селективно протекала по кратной связи C=C, а при аналогичных условиях в равном давлении синтез-газа (CO:H<sub>2</sub> = 1:1) – по карбонильной группе (Рис. 1). При проведении реакции при давлении синтез-газа 5.0 МПа гидрирование протекало до насыщенного спирта.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-00079).

### Литература

1. Reductive hydroformylation with a selective and highly active rhodium amine system / T. Rösler, K.R. Ehmann, K. Köhnke, M. Leutsch, N. Wessel, A.J. Vorholt, W. Leitner // J. Catal. 2021. Vol. 400. P. 234-243.
2. Bondžić, B. P. Rh catalyzed multicomponent tandem and one-pot reactions under hydroformylation conditions. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2015. Vol. 408. P. 310–334.

## Электрохимическое восстановление нитратов до аммиака на кобальтовых нанокатализаторах

Кузнецова И.И., Зырянов К.Д., Культин Д.Ю.,  
Лебедева О.К., Калмыков К.Б., Кустов Л.М.

Аспирант, 4 года обучения

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

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

Эффективным и перспективным методом получения аммиака из нитратов в настоящее время являются электрокаталитические методы, которые лишены недостатков обычного промышленного синтеза по Габеру-Бошу, но в перспективе являются менее энерго- и трудозатратными и кроме того экологически чистыми.

Реакции электровосстановления нитратов имеют достаточно сложный механизм, и поэтому эффективность и селективность всего процесса, главным образом, зависит от выбора электрокатализатора и его свойств. Нанокатализаторы позволяют контролировать и оптимизировать реакцию для получения максимальной эффективности процесса, путем выбора подходящих условий реакции (плотность тока, время реакции) [1]. Модифицирование поверхности катализаторов наночастицами является простым инструментом в управлении реакцией восстановления нитратов.

В настоящей работе изучали электрокаталитическую способность кобальта и смешанных катализаторов на основе кобальта восстанавливать нитраты до аммиака [2]. Для этого были синтезированы нанокатализаторы с помощью электроосаждения металлов на графит и кристаллический кобальт из водных растворов сульфатов гальваностатически при разном времени (5 – 30 мин).

В качестве критерия оценки эффективности нанокатализаторов рассчитано значение FE (фарадеевская эффективность). Наилучшие результаты показали нанокатализаторы с частицами кобальта, а также смешанные катализаторы, содержащие кроме кобальта другие металлы (Fe, Cu). Одним из главных факторов, влияющих на эффективность протекания реакции, кроме выбора металла, является морфология поверхности нанокатализаторов. Даже небольшие количества металлов (от 0,05 мг до 0,6 мг на 1 см<sup>2</sup>) показывают эффективность выше 30-40%. В основе таких результатов лежит распределение частиц по поверхности подложки, их размер и изменение электрохимически активной площади поверхности катализаторов в несколько раз.

Таким образом, данная реакция заслуживает детального рассмотрения и обсуждения перспектив ее использования.

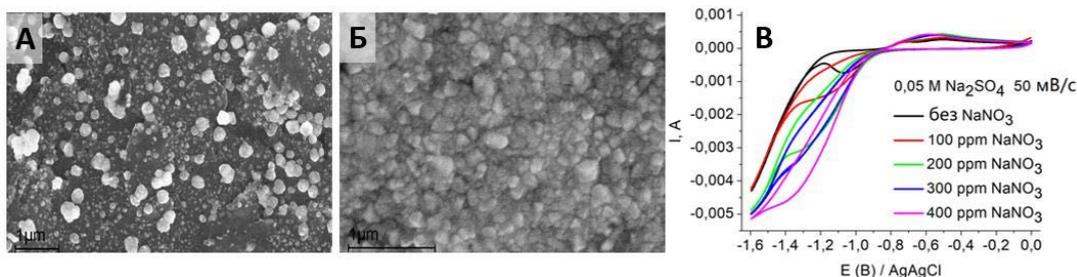


Рис.1. Морфология поверхности нанокатализаторов (осаждение Co при  $i = -1,3 \text{ mA/cm}^2$  10 мин (А) и 20 мин (Б); В ЦВА Co при насыщении раствора  $\text{NaNO}_3$  (100-400 ppm).

### Литература

- Kuznetsova I.I., Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Perova N.N., Kalmykov K.B., Chernavskii, P.A., Perov N.S., Kustov L.M. Is a 2D Nanostructured Surface Capable of Changing the Corrosion and Magnetic Properties of an Amorphous Alloy? // Int. J. Mol. Sci. 2023. Vol. 24. No. 17. P. 13373.
- Ye M., Jiang X., Zhang Y., Liu Y., Liu Y., Zhao L. Enhanced Electrocatalytic Nitrate Reduction to Ammonia Using Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube-Supported Cobalt Catalyst // Nanomaterials. 2024. Vol. 14. No. 1. P. 102.



## Гидроизомеризация *n*-гексадекана на платиносодержащих силикоалюмофосфатах SAPO-11, полученных методом парофазной кристаллизации

**Куликова П.С., Воробкало В.А.**

*Студент, 2 курс магистратуры*

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

*Email: [polly1608novikova@gmail.com](mailto:polly1608novikova@gmail.com)*

Катализаторы на основе силикоалюмофосфатов с нанесенными металлами VIII группы были запатентованы в 1987 году компанией Chevron и внедрены в промышленность для производства низкозастывающего топлива. Силикоалюмофосфат SAPO-11 (структурный тип AEL) имеет одномерную пористую структуру с непересекающимися эллиптическими каналами размером 4,0–6,5 Å. Благодаря формселективности и умеренной брэнстедовской кислотности SAPO-11 является одним из наиболее перспективных катализаторов гидроизомеризации *n*-алканов [1]. SAPO-11 получают, как правило, гидротермальной кристаллизацией при температурах 180 – 200 °C не менее, чем за 48 часов. Также возможно получение структуры методом парофазной кристаллизации, являющейся более экологичным способом синтеза в виду значительно меньшего количества жидких отходов и больших выходов кристаллического продукта [2].

В данной работе исследовалась каталитическая активность силикоалюмофосфатов SAPO-11, полученных как методом классической парофазной кристаллизации, так и с помощью нового подхода в отсутствие свободной воды. Была получена серия силикоалюмофосфатов из гелей с влажностью от 5 до 68 %. Согласно физико-химическим исследованиям образцов методами РФА, РФЛА, низкотемпературной адсорбции азота, ТПД аммиака и сканирующей электронной микроскопии, для получения фазово чистого SAPO-11 с высокой степенью кристалличности необходима влажность геля от 10 до 48 %. Определено, что наибольшей кристалличностью обладает образец, синтезированный из геля с влажностью 23 %.

Данный образец SAPO-11 был выбран для исследования каталитических свойств в процессе гидроизомеризации *n*-гексадекана. В качестве образца сравнения был взят силикоалюмофосфат SAPO-11, синтезированный методом классической парофазной кристаллизации [3]. Для получения бифункциональных катализаторов на образцы наносили 0,5 % Pt методом пропитки по влагоёмкости из раствора Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Была исследована стабильность работы катализаторов, а также зависимость конверсии от температуры. Согласно результатам каталитических испытаний, в выбранных условиях SAPO-11, полученный с помощью нового подхода к методу парофазной кристаллизации, по каталитическим свойствам не уступает образцу, синтезированному классическим методом, и демонстрирует более высокие показатели конверсии *n*-гексадекана и селективности по его изомерам.

*Исследование выполнено в рамках работ по теме «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ».*

### Литература

1. Miller S.J. New molecular sieve process for lube dewaxing by wax isomerization // Microporous Materials. 1994. Vol. 2, № 5. P. 439–449.
2. Song C.M., Feng Y., Ma L.L. Characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves synthesized by dry gel conversion // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. Vol. 147, № 1. P. 205–211.
3. Lyu Y. et al. One-pot synthesis of the highly efficient bifunctional Ni-SAPO-11 catalyst // J Mater Sci Technol. Chinese Society of Metals, 2021. Vol. 76. P. 86–94.





**Влияние способа приготовления на каталитическую активность Pd/(ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в реакции гидрохлорирования диклофенака**  
*Курманова М.Д., Голубина Е.В., Локтева Е.С.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

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

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

В современном мире существует проблема загрязнения вод химикатами, такими как лекарства, моющие средства и пестициды. Одним из таких веществ являются различные токсичные замещенные хлорбензолы. Таким образом, необходимо разработать способ их утилизации. Одним из таких способов является каталитическое гидрохлорирование на палладиевых катализаторах [1], в процессе которого реагенты восстанавливаются в токе водорода до соляной кислоты и замещенного бензола. В данной работе будет исследовано влияние способа нанесения активной фазы палладия на поверхность подложки на каталитическую активность.

В качестве подложки катализатора был использован ZrO<sub>2</sub>, причем его тетрагональная фаза была стабилизирована с помощью 3% по массе Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Этот образец положили 3YSZ был получен с помощью золь-гель синтеза с использованием лимонной кислоты для увеличения дисперсности и пористости катализатора. Далее он был прокален при 600°C 3 часа для разложения лимонной кислоты, причем температура была установлена с помощью анализа дифференцирующей сканирующей калориметрии. Затем образование тетрагональной фазы было подтверждено с помощью рентгенофазового анализа.

Для нанесения палладия на полученный смешанный оксид 3YSZ были выбраны два способа. Так были получены образцы катализаторов 1%Pd/3YSZ-imp (нанесенный с помощью влажной пропитки), 0,8%Pd/3YSZ-ads (нанесенный с помощью адсорбции из раствора предшественника Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с концентрацией 0,0086 г соли/мл) и 0,18%Pd/3YSZ-ads (нанесенный из менее концентрированного раствора 0,0026 г соли/мл).

Далее каталитическая активность образцов была протестирована в реакции гидрохлорирования диклофенака. При этом наибольшей удельной каталитической активностью обладали образцы 1%Pd/3YSZ-imp и 0,18%Pd/3YSZ-ads, что может быть объяснено различным строением и стабильностью активных каталитических центров и видом, в котором палладий находится на поверхности 3YSZ.

Затем данные образцы были исследованы с помощью анализа температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ). Было установлено, что в области от 50 до 250°C находятся два пика. Более высокотемпературный пик уменьшается, а площадь низкотемпературного увеличивается в ряду образцов катализаторов: 0,18%Pd/3YSZ-ads, 0,8%Pd/3YSZ-ads, 1%Pd/3YSZ-imp. Это говорит о том, что на поверхности катализатора с увеличением загрузки палладия и изменением способа его нанесения начинают преобладать легко восстанавливаемые центры. Также в образце 1%Pd/3YSZ-imp наблюдает отрицательный пик в области 60°C, что свидетельствует о разложении образовавшегося ранее гидрида палладия и наличии объемной фазы металла на поверхности катализатора, нанесенного с помощью влажной пропитки.

Существует корреляция роста удельной активности катализатора с увеличением доли низкотемпературного пика среди двух пиков на профиле TPR-H<sub>2</sub>.

*Данное исследование было выполнено в рамках программы исследований и разработок "Катализ и физическая химия поверхности" (ААААА-А16-116092810057-8) химического факультета Московского государственного университета.*

#### **Литература**

1. Nieto-Sandoval J. et al. Application of catalytic hydrodehalogenation in drinking water treatment for organohalogenated micropollutants removal: A review //Journal of Hazardous Materials Advances. – 2022. – Т. 5. – С. 100047.





## Катализаторы на основе молибдатов переходных металлов для аэробного окислительного обессеривания модельного топлива

*Латыпова С.Ш., Есева Е.А., Акоюн А.В.*

*Аспирант, 2 год обучения*

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

*E-mail: [c113518@gmail.com](mailto:c113518@gmail.com)*

В связи с ухудшением качества ископаемой нефти и ужесточением экологических требований возникает необходимость в развитии существующих технологий, а также в разработке новых подходов ее переработки. Одним из критически важных показателей качества нефти является содержание серы, соединения на основе которого приводят к негативному воздействию на окружающую среду и отравлению катализаторов нефтепереработки. Активно эксплуатирующийся на сегодняшний день процесс удаления серы – гидроочистка – характеризуется достаточно жесткими условиями (высокие температуры и давления), большими капитальными и энергозатратами. Стоит отметить, что в процессе гидроочистки тяжело удаляются конденсированные производные тиофена, основное содержание которых приходится на тяжелые дистилляты нефти. Безводородный метод обессеривания, а именно аэробное окислительное обессеривание в сочетании с экстракционными и адсорбционными методами, может служить как вспомогательным, так и альтернативным методом удаления серосодержащих соединений. Преимуществами такого подхода являются относительно мягкие условия процесса, использование в качестве окислителя доступного кислорода воздуха [1].

Молибдаты переходных металлов широко используются в промышленных окислительных процессах. Так, молибдат железа является классическим катализатором окисления метанола в формальдегид, катализаторы на основе молибдата висмута применяются в производстве акролеина окислением пропилена [2]. Таким образом, применение молибдатов в качестве катализаторов окисления серосодержащих соединений является интересной и перспективной задачей.

В настоящей работе показано применение молибдатов Fe, Mn, Ni, Bi в качестве катализаторов окисления дибензотиофена (ДБТ) в додекане кислородом воздуха. Молибдаты были получены методом соосаждения и исследованы комплексом физико-химических методов анализа. Из серии синтезированных молибдатов наибольшую каталитическую активность проявил молибдат железа (табл. 1). В присутствии молибдата Fe исследовано влияние температуры реакции, количества катализатора, скорости воздушного потока на конверсию дибензотиофена как модельного субстрата. Полное окисление ДБТ было достигнуто в присутствии 0.05 масс.% молибдата Fe за 40 минут реакции при 150 °С.

Таблица 1. Сравнение активности полученных молибдатов. Условия реакции:  $V_{\text{мс}}(500 \text{ ppm S}) = 30 \text{ мл}$ , 150 °С, 6 л/ч, 0.05 масс.% катализатора

Образец	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{MnMoO}_4$	$\text{NiMoO}_4$	$\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	Без катализатора
Конверсия ДБТ, %	86	77	67	65	11

### Литература

1. Акочян А. В., Есева Е.А., Tsaplin D.E., Latypova S.S., Makeeva D.A., Anisimov A.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Deep aerobic desulfurization of fuels over iron-containing zeolite based catalysts // Chem. Eng. J. Adv. 2022. Vol. 12. P. 100385.
2. Sprenger P., Kleist W., Grunwaldt J.D. Recent advances in selective propylene oxidation over bismuth molybdate based catalysts: synthetic, spectroscopic, and theoretical approaches // ACS Catalysis. 2017. Vol. 7. № 9. P. 5628–5642.



## Механизм реакции электрохимического получения водорода с использованием комплекса кобальта на основе бис-фенилтиосемикарбазона диацетила в качестве катализатора

Логвинов Д.А., Баранникова А.С., Щербаков И.Н.

Студент, 4 курс бакалавриата

Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

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

Использование водородного топлива – одна из перспективных областей энергетики. Традиционный способ получения молекулярного водорода – электролиз воды, но этот процесс требует много энергии. Одним из вариантов решения этой проблемы является поиск новых катализаторов для реакции выделения молекулярного водорода, основанной на двухэлектронном восстановлении протонов (Hydrogen Evolution Reaction), а также исследование механизма их действия [1].

В настоящей работе для изучения механизма реакции восстановления молекулярного водорода в качестве катализатора использовался комплекс Co(III), полученный на основе бис-тиосемикарбазона – продукта конденсации фенилтиосемикарбазида и диацетила ( $H_2L$ ). На основании методов элементного анализа, ИК – спектроскопии и PCA было установлено, что он имеет биядерное строение состава  $[Co(III)_2L_2(SCN)_2]$ . Анализ литературных данных показал, что комплексы Co(III) с бис-тиосемикарбазонами в электрохимических реакциях восстанавливаются до Co(II) и диссоциируют на моноядерные молекулы общей формулой  $[Co^II L]$ . Показано, что именно моноядерный комплекс Co(II) обладает каталитической активностью [2].

Для исследования механизма каталитического процесса с участием комплекса  $[Co_2^{III}L_2(SCN)_2]$  и установления строения предполагаемых интермедиатов были проведены квантово-химические расчеты методом DFT с функционалом B3LYP и базисным набором 6-311G(d). Полученные результаты указывают на реализацию процесса, показанного на рис. 1.

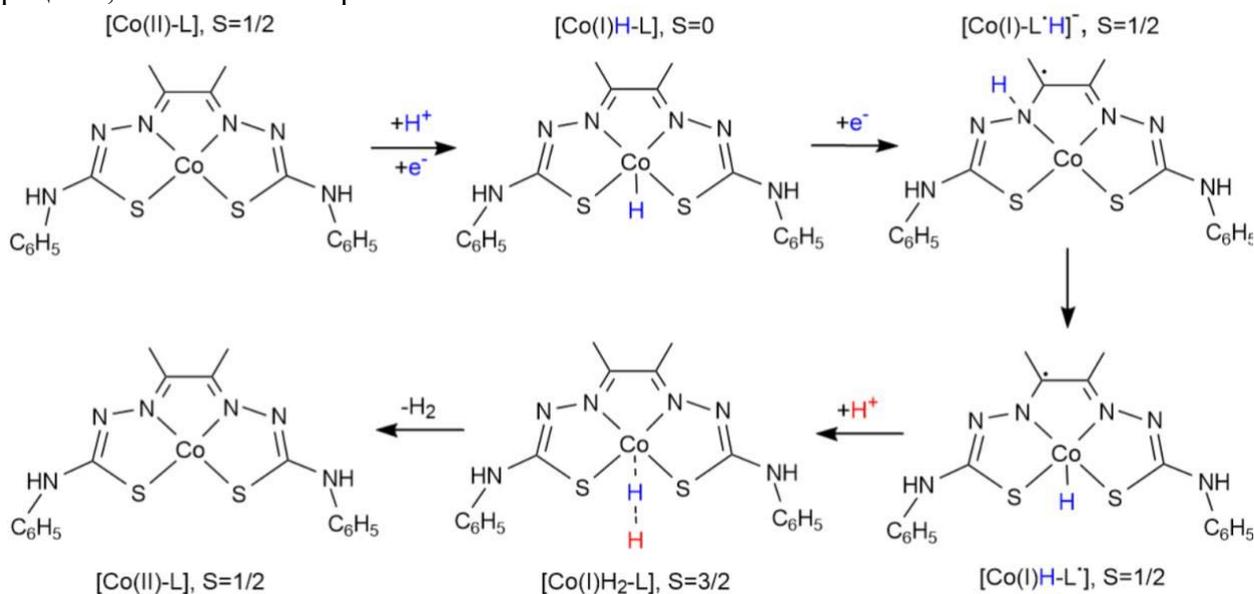


Рис. 1. Предполагаемый механизм восстановления водорода комплексом  $[Co^II L]$

Далее планируется провести электрохимические испытания и исследовать на практике каталитическую активность синтезированного комплекса.

### Литература

1. Wang S., Lu A., Zhong C. J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts //Nano Convergence. – 2021. – Т. 8. – С. 1-23.
2. Straistari T. et al. Hydrogen evolution reactions catalyzed by a bis (thiosemicarbazone) cobalt complex: an experimental and theoretical study //Chemistry–A European Journal. – 2018. – Т. 24. – №. 35. – С. 8779-8786.



## Гетерогенные катализаторы на основе Zr-ПОМ и углеродных нанотрубок для окисления тиоэфиров пероксидом водорода

Лопаткин В.А.<sup>1,2</sup>, Евтушок В.Ю.<sup>1,2</sup>, Подъячева О.Ю.<sup>2</sup>, Коробова А.Н.<sup>2</sup>

Аспирант, 3 год обучения

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

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

E-mail: [v.lopatkin@g.nsu.ru](mailto:v.lopatkin@g.nsu.ru)

Разработка новых каталитических систем селективного окисления органических сульфидов является важной задачей катализа, так как продукты синтеза - сульфоксиды и сульфоны являются важными интермедиатами в тонком органическом синтезе и фармацевтике [1]. Так же окисление органических сульфидов в жидкой фазе может применяться в обессеривании топлив [2] и дезактивации серосодержащих ядов [3].

Полиоксометаллаты (ПОМ) – металл-оксидные кластеры переходных металлов, широко применяются в качестве гомогенных катализаторов селективного окисления органических соединений, однако их повторное использование существенно ограничено стадией извлечения катализатора из реакционной смеси. Ранее было показано, что ПОМ прочно адсорбируются на углеродные нанотрубки с равномерным распределением на поверхности [4]. Полученные гетерогенные катализаторы сохраняют удельную активность на уровне гомогенных ПОМ. Кроме того, эти катализаторы легко регенерировать и использовать повторно без потери каталитических свойств [4].

В этой работе представлены гетерогенные катализаторы для окисления тиоэфиров водным 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на основе Zr-монозамещенных полиоксовольфраматов структур Линдквиста, Кеггина и Доусона и углеродных нанотрубок, как безазотных (УНТ), так и допированных азотом (N-УНТ). Имобилизацию проводили методом адсорбции Zr-ПОМ на (N)-УНТ из раствора в MeCN в присутствии Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Добавление закрепляющего агента Zn<sup>2+</sup> является ключевым фактором для достижения прочной необратимой адсорбции Zr-ПОМ на поверхности УНТ и N-УНТ. Полученные катализаторы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (ИК, ПЭМ, ТГА, элементный анализ), с помощью которых подтвердили сохранение структуры Zr-ПОМ и показали, что частицы Zr-ПОМ распределены на поверхности квазимолекулярно.

Нанесенные катализаторы на основе Zr-ПОМ демонстрируют каталитические характеристики близкие к гомогенным, стабильны и пригодны к повторному использованию. Лучший результат среди Zr-ПОМ продемонстрировал ПОМ структуры Кеггина, который в окислении модельного субстрата (метилфенилсульфида) достигает TOF более 1000 мин<sup>-1</sup> и TON более 25000 оборотов. Полученные результаты возможны благодаря стабилизации структуры ПОМ при необратимой адсорбции на поверхности УНТ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 23-13-00156.*

### Литература

1. Li Y., Jiang X. Green oxidation of sulfide to sulfoxide and sulfone // Green Oxidation in Organic Synthesis. 2019. P. 329-360.
2. Campos-Martin J. M. et al. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2010. Vol. 85. N. 7. P. 879-890.
3. Dong J. et al. A Polyoxoniobate–Polyoxovanadate Double-Anion Catalyst for Simultaneous Oxidative and Hydrolytic Decontamination of Chemical Warfare Agent Simulants // Angewandte Chemie International Edition. 2017. Vol. 56. N. 16. P. 4473-4477.
4. Evtushok V. Y. et al. Immobilization of polyoxometalates on carbon nanotubes: Tuning catalyst activity, selectivity and stability in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based oxidations // Catalysts. 2022. Vol. 12. N. 5. P. 472.





## Восстановительное сочетание нитроаренов с карбоновыми кислотами с образованием амидов

Лосев М.А.

Студент 3 курса

Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
Москва, Россия

E-mail: mihaillosev5@gmail.com

Амидные связи являются одной из наиболее важных функциональных групп в химии и биологии. Они содержатся в широком спектре соединений, включая пептиды, белки, полимеры и лекарственные препараты. Классический подход к синтезу амидов обычно подразумевает модификацию карбоновой кислоты с выделением соответствующих реакционноспособных промежуточных продуктов (например, сложных эфиров, ангидридов или хлорангидридов), или *in situ* модификацию с использованием определенных добавок (таких как N,N'-карбонилдиимидазол, 1,3-дициклогексилкарбодиимид и т.д.) [1]. Подобные модификации часто требуют использования стехиометрических количеств активаторов, в результате чего образуются эквивалентные количества потенциально опасных отходов, снижается атом-экономичность процесса.

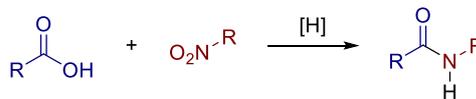
Одним из возможных способов преодоления этих проблем является использование нитроаренов в качестве источника азота и их взаимодействие с карбоновыми кислотами без активаторов. Нитроарены являются стабильными и дешевыми реагентами. Более того, восстановление нитроаренов является классическим и простым способом получения соответствующих аминов. Описанные в литературе методы используют эквивалентные количества восстановителей (силаны, фосфины, металлы), что затрудняет очистку и снижает атом-экономичность [2]. Ранее в нашей научной группе была разработана реакция нитроаренов с карбоновыми кислотами, с использованием конвертерного газа в качестве восстановителя [3]. В данной работе мы продолжили исследование этого подхода и разработали катализируемый родием метод, использующий монооксид углерода в качестве восстановителя, позволяющий синтезировать алифатические и ароматические амиды с большим разнообразием функциональных групп. Данный подход решает основные проблемы ранее описанных методов прямого амидирования нитросоединениями такие как: использование твердых восстановителей, высокие загрузки карбоновых кислот и низкая селективность.

а) Классический подход к синтезу амидов



- ✓ Простой подход
- ✗ Требуется активированных реагентов
- ✗ Низкая атом-экономичность, токсичные побочные продукты

б) Прямое амидирование нитросоединениями



Современные работы по прямому амидированию:

- ✗ Стехиометрические количества токсичных побочных продуктов
- ✗ Низкая селективность (в случае восстановления водородом)

Данная работа:

- ✓ Нет стехиометрических побочных продуктов
- ✓ Высокая атомная-экономичность
- ✓ Толерантность к функциональным группам

Рис. 1. Актуальность и преимущества выполненной работы

### Литература

- 1) Dunetz, J. R.; Magano, J.; Weisenburger, G. A. *Org Process Res Dev* **2016**, *20* (2), 140–177.
- 2) Ning, Y.; Wang, S.; Li, M.; Han, J.; Zhu, C.; Xie, J. *Nat Commun* **2021**, *12* (1), 4637.
- 3) Runikhina, S. A.; Afanasyev, O. I.; Kuchuk, E. A.; Perekalin, D. S.; Jagadeesh, R. V.; Beller, M.; Chusov, D. *Chem Sci* **2023**, *14* (16), 4346–4350.





**Применение СВЧ-излучения для синтеза золькеталя в присутствии SAPO-34/5**  
**Макова А.С.<sup>1,2</sup>, Болотов В.А.<sup>3</sup>, Тимофеева М.Н.<sup>1,3</sup>, Кустов Л.М.<sup>1,2</sup>, Тер-Акопян М.Н.<sup>2</sup>**  
*Аспирант, 3 год обучения*

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: [amakova1997@gmail.com](mailto:amakova1997@gmail.com)

Основной мировой тенденцией улучшения экологических и эксплуатационных свойств автомобильных бензинов является применение добавок, главным образом, оксигенатов кислородсодержащих веществ. Так, золькеталь (2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан) позволяет улучшить качество топлива, не изменяя его основных показателей. Реакция ацетализации глицерина ацетоном в присутствии кислотных катализаторов является одним из способов получения золькеталя.

Целью работы было изучение реакции синтеза золькеталя из глицерина и ацетона при СВЧ нагреве в присутствии силикоалюмофосфатов SAPO-34/5. Использование СВЧ-излучения при получении золькеталя благоприятно влияет на его выход: частичный перегрев катализатора в данных условиях приводит к удалению образующейся в ходе реакции воды, блокирующей активные центры.

Силикоалюмофосфат SAPO-34/5 был получен гидротермальным методом при мольном составе реакционной смеси (0.1-0.6) SiO<sub>2</sub>:1.0 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3.0 TEA:50 H<sub>2</sub>O, где TEA – триэтиламин – структурообразующее соединение. Синтез проводили при 200 °С в течении 48 ч.

С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что добавление 0.1 моль SiO<sub>2</sub> в исходный реакционный гель привело к преимущественному образованию фазы SAPO-5, 0.3 моль SiO<sub>2</sub> – к образованию двух фаз: SAPO-5 и SAPO-34, а повышение количества SiO<sub>2</sub> до 0.6 моль – к образованию фазы SAPO-34. Изменение фазового состава получаемых материалов влияет на их текстурные характеристики. Согласно результатам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (таблица 1), образец, содержащий 0.1 моль SiO<sub>2</sub>, имеет наименьшую удельную площадь поверхности и состоит преимущественно из мезопор, а образец, содержащий 0.6 моль SiO<sub>2</sub>, обладает наибольшей удельной площадью поверхности и микро-мезопористой структурой.

Таблица 1. Текстурные характеристики синтезированных образцов

Образец	Количество SiO <sub>2</sub> (моль)	Площадь поверхности по БЭТ (м <sup>2</sup> /г)	Объем пор (см <sup>3</sup> /г)		
			V <sub>общий</sub>	V <sub>мезо</sub>	V <sub>мезо</sub> /V <sub>общий</sub>
SAPO-5	0.1	298	0.52	0.46	0.88
SAPO-34/5	0.3	417	0.48	0.35	0.73
SAPO-34	0.6	607	0.38	0.18	0.47

Реакцию синтеза золькеталя проводили при мольном отношении ацетон/глицерин = 2.4, концентрации катализатора 5 масс. % (в расчете на глицерин) и температуре 56 °С в течение 15 мин. Для гомогенизации системы в раствор добавляли небольшое количество метанола (1 мл на 1 г глицерина).

Показано, что основным продуктом реакции с селективностью 83-91 % был золькеталь. С увеличением мольного содержания SiO<sub>2</sub> в синтезированных материалах с 0.1 до 0.6 конверсия глицерина за 15 мин. реакции возрастала с 5 до 50 %. При этом, максимальный выход золькеталя (45.5 %) наблюдался в присутствии катализатора, содержащего 0.6 моль SiO<sub>2</sub> и состоящего преимущественно из фазы SAPO-34.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007).*





**Cu-Zn и In-Zr оксидные катализаторы реакции гидрирования CO<sub>2</sub> в метанол:  
синтез и исследование физико-химических и каталитических свойств**  
*Машкин М.Ю.<sup>1,2</sup>, Баткин А.М.<sup>2</sup>, Фёдорова А.А.<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 органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия  
E-mail: [mikhail.y.mashkin@gmail.com](mailto:mikhail.y.mashkin@gmail.com)

Выбросы диоксида углерода представляют заметную угрозу экологии, количества их возрастают, особенно последние десятилетия. Закономерно растет интерес к поиску эффективных путей утилизации CO<sub>2</sub>, наиболее перспективным из них является вовлечение его в химические реакции. Одной из возможных таких реакций является гидрирование CO<sub>2</sub> в различные продукты. Данная работа посвящена исследованию катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub> в метанол. Несмотря на большое количество работ, посвященных этой реакции, поиск и исследование эффективных катализаторов по-прежнему остается актуальной задачей. В данной работе исследованы как традиционные медь-цинк-алюминий оксидные системы, так и появившиеся в последнее десятилетие и представляющие повышенный интерес индий-оксидные катализаторы.

Были синтезированы и исследованы серии образцов медь-цинк оксидных катализаторов, содержащих различное количество алюминия, методом соосаждения карбонатом аммония и аммиаком, а также приготовленные темплатным методом с использованием Pluronic P123. Также исследовали индийоксидные системы, нанесенные на оксид циркония пропиткой по влагоемкости и соосажденные карбонатом аммония и аммиаком. Помимо этого приготовили серию образцов на коммерческих носителях на основе оксида циркония, допированного различными оксидами (Si, La, Y, Ti и W) пропиткой по влагоемкости раствором нитрата индия (III). Полученные материалы исследовали методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, СЭМ-РСМА, РФА и определяли их каталитические характеристики в реакции гидрирования CO<sub>2</sub>.

Полученные системы характеризуются крайне различными площадями поверхности, распределением металлов на поверхности и фазовым составом по данным РФА.

В реакции гидрирования CO<sub>2</sub> катализаторы показали высокую активность: на медь-цинковых системах достигнуто значение производительности по метанолу 0.55 Г<sub>метанол</sub>Г<sup>-1</sup><sub>кат</sub>Ч<sup>-1</sup> при 300 °С на образце с 10 масс. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и соотношением Cu:Zn 2:1, полученном с использованием Pluronic P123. Для индий-оксидных систем лучшие показатели производительности достигнуты на образце с 5 масс.% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y) — наибольшая производительность составила 0.32 Г<sub>метанол</sub>Г<sup>-1</sup><sub>кат</sub>Ч<sup>-1</sup> при 300 °С. На Рис. 1 приведены данные для серии образцов на коммерческих носителях ZrO<sub>2</sub>, допированных различными оксидами (Si, La, Y, Ti и W).

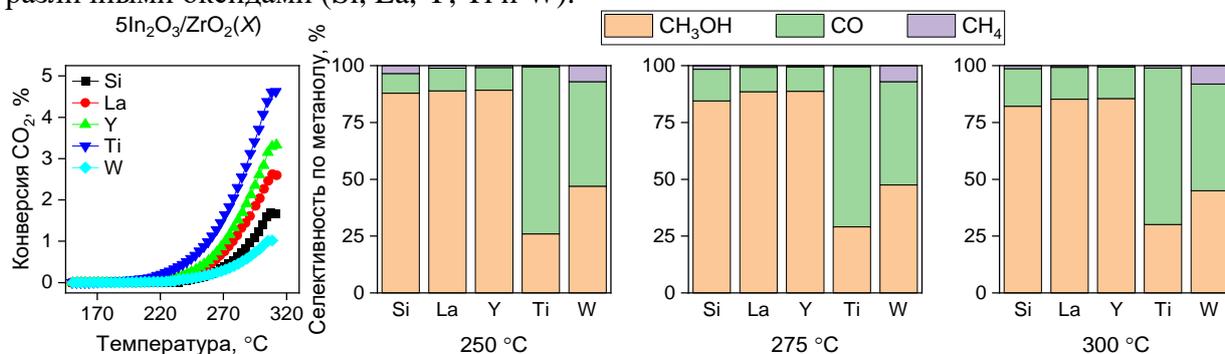


Рис. 1. Конверсия CO<sub>2</sub> и распределения селективностей по продуктам ( $p=50$  бар, CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:3, общий поток 80 мл мин<sup>-1</sup>, навеска катализатора 150 мг).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007).





**Исследование текстурных свойств никель-хромовых катализаторов для процесса каталитического гидрирования ацетона**

*Меледин А.Ю., Осадчая Т.Ю., Никитин К.А., Афинеевский А.В.*

*Магистрант 1 года обучения*

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново Россия*

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

В современном мире исследования посвященные процессам каталитического гидрирования уделяется большое внимание. Такой интерес к катализу вызван быстрым развитием химической промышленности, у которой с каждым годом возрастают требования к ряду важных свойств катализаторов, например, каталитическая активность, устойчивость и селективность. Все перечисленные показатели напрямую или косвенно связаны с текстурными свойствами катализатора.

Целью данной работы было рассмотрение текстурных свойств (микрофотографии) никельхромовых катализаторов для процесса каталитического гидрирования ацетона. Данные каталитические системы были получены тремя различными методами: механохимическая активация, метод соосаждения и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1-4]. Полученные образцы были исследованы при помощи сканирующей электронной микроскопии на приборе VEGA 3 TESCAN.

По данным полученным с микрофотографий можно сделать вывод о различности текстурных свойств. Используя метод соосаждения на поверхности образуются большие агломераты, похожие агломераты, но меньшего размера можем заметить на поверхности образца полученный методом механохимической активации, а поверхность катализатора полученный методом СВС имеет отличительную, более рыхлую структуру.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на научно-исследовательские работы № FZZW-2024-0004). Теоретическая часть работы выполнена в рамках гранта Российского научного фонда №24-23-00362.*

**Литература**

1. Аввакумов Е. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. - М.: Litres, 2022. 342 p.
2. Mossino P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis// *Ceramics International*. 2004. Vol. 30. №. 3. P. 311-332.
3. Tavadze G.F., Shteinberg A. Production of advanced materials by methods of self-propagating high-temperature synthesis. - USA: Springer Science & Business Media, 2013. 155 p.
4. Merzhanov A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis // *J. Mater. Chem*. 2004. Vol. 14. №. 12. P. 1779-1786.



## Гибридные биметаллические катализаторы с нанесенным полимерным слоем для гидрирования CO<sub>2</sub> в метанол

Михальченко А.В.<sup>1,2</sup>, Сорокина С.А.<sup>1</sup>, Кучкина Н.В.<sup>1</sup>, Сульман М.Г.<sup>3</sup>, Григорьев М.И.<sup>3</sup>, Шифрина З.Б.<sup>1</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, 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)

Эффективное преобразование CO<sub>2</sub> в продукты тонкой химии имеет большое экономическое и экологическое значение. В последние годы наблюдается стремительный рост числа разработок, связанных с каталитическим преобразованием CO<sub>2</sub> в химические вещества. Прямое использование углекислого газа в качестве источника углерода облегчает доступ к разнообразным молекулам, при этом также решая проблемы, связанные с накоплением CO<sub>2</sub> в окружающей среде [1].

Целью данной работы является синтез и исследование новых гибридных Cr-/Zn- и Cr-/Ni- содержащих нанокомпозитных систем на основе твердого носителя (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>) с внедренными магнитными наночастицами (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и нанесённым слоем шитого ароматического полимера для гидрирования углекислого газа в метанол.

В ходе работы были получены биметаллические катализаторы с различным процентным содержанием металлов. Полученные композиты были тщательно охарактеризованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, порошковой рентгеновской дифракции, температурно-программируемой десорбции CO<sub>2</sub> и термогравиметрическим анализом. Катализаторы были протестированы в шести последовательных каталитических циклах и не показали значительного снижения активности. Было установлено, что катализатор на основе SiO<sub>2</sub> с 2 % содержанием хрома и 2 % содержанием цинка показывает наибольшую активность, обеспечивая производительность 350 гMeOH/кгMe×час при 250 °С, 5 Мпа. Гидрофобный полимерный слой препятствует агрегации каталитически активных частиц металлов, что позволяет использовать катализатор повторно без потери активности, кроме того, наличие пиридиновых фрагментов в структуре полимера способствует более эффективной хемосорбции молекул CO<sub>2</sub>.

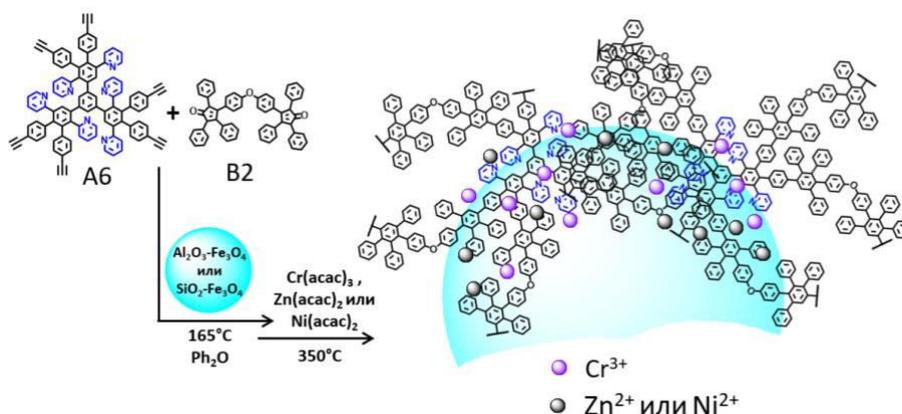


Схема 1. Схема синтеза композитных систем

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-43-02025).

### Литература

1. De S., Dokania A., Ramirez A., Gascon J. Advances in the design of heterogeneous catalysts and thermocatalytic processes for CO<sub>2</sub> utilization // ACS Catalysts. 2020. Vol. 10. P. 14147-14185.

## Жидкофазные катализаторы на основе ионных жидкостей в процессе окислительного обессеривания инертных серосодержащих соединений

Мустакимов Р.Э., Арзеева Н.В., Акоюн А.В.

Студент, 5 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)

Уменьшение запасов легкодоступной нефти вынуждает нефтехимические компании переходить к разработке месторождений «тяжелой нефти». Параллельно ужесточаются экологические нормы по содержанию серы в судовом топливе, часто используют мазут. Все это повышает интерес к обессериванию нефтепродуктов, содержащих смолы и асфальтены. В промышленности применяют водородные методы очистки с использованием гетерогенных катализаторов. Однако потребуются жесткие условия проведения процесса. Также водородные методы трудно применять для обессеривания тяжелых фракций или сырой нефти, содержащих различные смолы и асфальтены, которые будут адсорбироваться в поры катализатора и затруднять диффузию серосодержащих субстратов к активным центрам катализатора.

Гомогенные катализаторы лишены такого недостатка. В литературе жидкофазные каталитические системы для окислительного обессеривания разделяют на кислоты Бренстеда, способные образовывать перкислоты, и катализаторы, содержащие ионы переходных металлов, генерирующие пероксокомплексы. Новое перспективное направление развития последних систем – использование ионных жидкостей в качестве экстрагента. Однако из-за высокой стоимости ИЖ целесообразнее использовать их прекурсоры в качестве межфазных переносчиков для полиоксометаллат-анионов. Также из литературы известно, что сульфо-группы в составе катализатора дополнительно способствуют координированию субстрата и молекул катализатора.

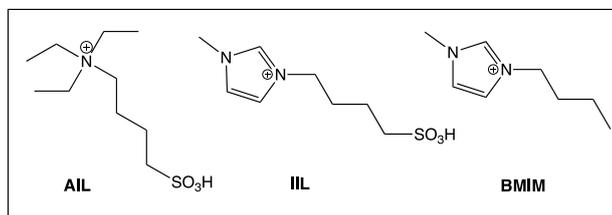


Рис. 3. Катионы полученных катализаторов

В представленной работе нами были получены и охарактеризованы новые жидкофазные комбинированные катализаторы. В качестве аниона использовали остаток фосфорномолибденовой кислоты или гептамолибдат-анион, способные к образованию активных пероксокомплексов в присутствии пероксида водорода. Катионом служили производные ионов алкиламмония и имидазолия (Рис.1) благодаря их способности концентрироваться на границе раздела фаз и широкому применению в качестве межфазных переносчиков. Каталитическую активность исследовали на субстратах: дибензотиофене додецилмеркаптани и более тяжелых нафтобензотиофене, дидодецилсульфиде. Наилучшие результаты конверсии ДБТ получены в присутствии катализатора IIL-ГМА, который содержит катион имидазола, модифицированный бутансультоном и позволяет достичь 100% конверсии за 30 мин окисления в условиях: 20 мг катализатора, T = 70 °C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:S (мольн) = 10:1, 1 мл CH<sub>3</sub>CN. За 10 мин окисления конверсия ДБТ для IIL-ГМА и BMIM-ГМА составила 95 и 78% соответственно.

Таким образом показана возможность использования новых жидкофазных комбинированных 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/>



## Совместное гидропревращение ароматических и сероорганических соединений с использованием ненанесенных Ni-Mo-сульфидных катализаторов в условиях реакции водяного газа

Мустакимова Е.А., Байгильдин И.Г., Вутолкина А.В.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [rosmari21@mail.ru](mailto:rosmari21@mail.ru)

Основным назначением процесса гидроочистки является повышение качества углеводородных фракций – снижение содержания в них сернистых и ароматических соединений с получением компонентов товарных топлив с требуемыми характеристиками. Привлекательной альтернативой традиционным системам на основе оксида алюминия и цеолитов являются ненанесенные сульфидные катализаторы на основе переходных металлов Ni, Mo, Co, W [1]. Помимо гидрирующей способности, катализаторы на основе молибдена проявляют активность в реакции водяного газа (взаимодействие монооксида углерода с водой с образованием углекислого газа и водорода) [2]. Это позволяет рассматривать воду как источник *in situ* водорода, в том числе для гидропревращения тяжелых компонентов обводненного сырья.

В работе изучены каталитические свойства дисперсных Ni-Mo сульфидных систем в гидрировании модельного сырья, содержащего трудноудаляемые ароматические (нафталин) и сероорганические (бензо- и дибензотиофены) соединения, в условиях реакции водяного газа. Исследованы особенности гидрогенизационного превращения отдельных компонентов, их взаимное влияние при совместном присутствии в составе модельного сырья в зависимости от источника водорода, массового содержания воды и давления монооксида углерода в интервале температур 340-420 °С. Установлено, что при температуре 380 °С и давлении 5 МПа конверсия бензотиофена достигает 100 %, а метилнафталина 34 % при исходном соотношении компонентов в составе модельного сырья 1:1 за 6 часов (Рис. 1).

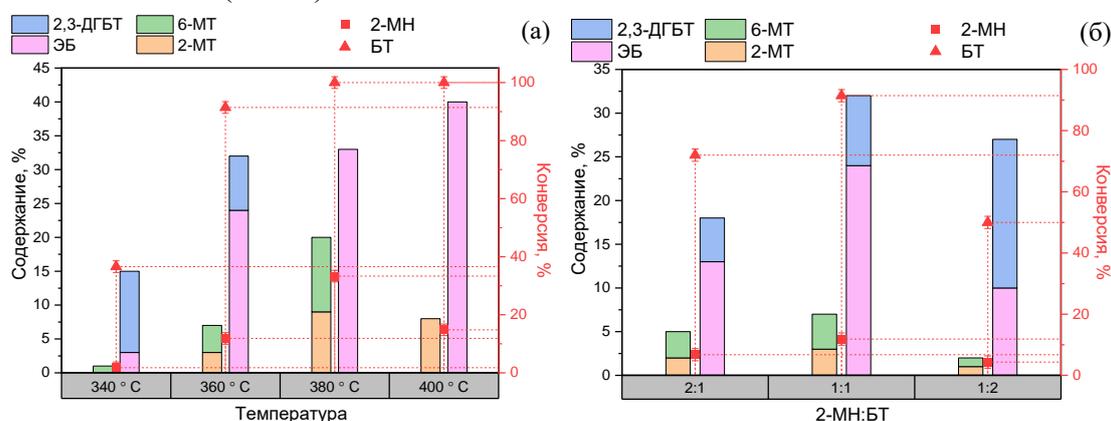


Рис. 1. Конверсия и распределение продуктов гидропревращения 2-метилнафталина (2-МН) и бензотиофена (БТ) в условиях реакции водяного газа. Условия реакции:  $t=6$  ч,  $p(\text{CO})=5$  МПа,  $\omega(\text{H}_2\text{O})=10$  масс.%; для (а) 2-МН:БТ=1:1 (мольн.); для (б)  $T=360$  °С

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10140, <https://rscf.ru/project/21-79-10140/>.

### Литература

- Baigildin I.G., Izergina E.A., Talanova M.Yu., Karakhanov E.A., Maximov A.L., Vutolkina A.V. Hydrogen separation from gas mixtures by its chemical storage via hydrogenation of aromatic compounds over dispersed Ni-Mo-sulfide catalysts // *Petroleum Chemistry*. 2023. Vol. 63. P. 674-682.
- Vutolkina 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  $\text{H}_2$  under Water gas shift conditions // *Applied Catalysis B: Env.* 2021. V.282. A. 119616.





## Рутениевый азотсодержащий композитный катализатор для гетерогенного гидрирования фенилацетилена

*Наумова П.О., Соколов Д.В.*

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [polina.naumova@chemistry.msu.ru](mailto:polina.naumova@chemistry.msu.ru)*

Фенилацетилен является одним из нежелательных компонентов сырья, используемого для получения полистирола, поскольку он отравляет катализаторы полимеризации, что приводит к их деактивации и уменьшению эффективности. В связи с этим, селективное гидрирование тройной связи до двойной представляет значительный практический интерес.

В качестве катализатора селективного гидрирования часто применяют соединение переходного металла, такого как палладий [1, 2], родий, никель и рутений [3]. Имобилизация активных компонентов на твердый носитель позволяет получать гетерогенные катализаторы, которые можно легко отделить от жидких продуктов реакции и использовать многократно. В качестве носителя используют различные мезопористые материалы, имеющие достаточную химическую, термическую и механическую стабильность. Разработка новых методов создания высокоэффективных катализаторов для селективного гидрирования остается актуальной задачей.

В данном исследовании была изучена каталитическая активность наночастиц рутения, нанесенных на композитные материалы, полученные путем соконденсации карбамидо-формальдегидного прекурсора и тетраэтоксилана.

Композитные кремнийорганические материалы, легированные азотом, образуют ковалентные связи с каталитически активными металлами, что, в свою очередь, может повысить стабильность катализатора и предотвратить выщелачивание металлов. Наночастицы металлов, нанесенные на такие носители, стабилизируются в порах, что обеспечивает их устойчивость и предотвращает агрегацию. Катализаторы, полученные таким способом, количественно извлекаются из реакционной среды и могут быть использованы повторно.

В исследование были использованы два носителя с разным соотношением азота и кремния в структуре материала. Синтез катализаторов осуществлялся путем пропитки носителя раствором хлорида рутения (III) с последующим восстановлением водным раствором боргидрида натрия. Полученные катализаторы и носители были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа. Каталитическая активность исследовалась в реакции гидрирования фенилацетилена, испытания проводили при давлениях  $H_2$  0.5–5.0 МПа и температурах 20–80 °С.

В оптимальных условиях (25 °С, 2.0 МПа, 3 часа) селективность по стиролу достигла 90 %, а конверсия составила 82 %. Катализатор не терял активности на протяжении 5 рециклов.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья», № 121031300092-6.*

### Литература

Min Y. [и др.]. 2D and 3D ruthenium nanoparticle covalent assemblies for phenylacetylene hydrogenation // European Journal of Inorganic Chemistry. 2020. № 43 (2020). С. 4069–4082.





## Электрохимический синтез 2-этилгексаноата хрома (III) и исследование влияния параметров электролиза на его каталитические свойства в реакции гомогенной олигомеризации этилена

Никитин М.М.<sup>1</sup>, Иванов А.С.<sup>1,2</sup>, Сухов А.В.<sup>1,2</sup>, Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>

Студент, 2 курс специалитета

<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: [mikhail.nikitin.2004@mail.ru](mailto:mikhail.nikitin.2004@mail.ru)

В настоящее время наблюдается устойчивый рост спроса на короткоцепочные линейные альфа-олефины (ЛАО), основным методом получения которых является гомогенная олигомеризация этилена на металлокомплексных катализаторах. Они являются сырьем для производства различных смазочных материалов, пластичных масс, поверхностно-активных веществ и т.д. Наибольшей тенденцией к росту на рынке ЛАО обладают гексен-1 и октен-1, широко используемые в качестве сомономеров для производства особо прочных сортов полиэтилена. Повышенная тенденция на увеличение спроса на короткоцепочные ЛАО, в частности на гексен-1, стимулирует создание высокоселективных и активных каталитических систем для олигомеризации этилена с образованием наименьших количеств полиэтилена, сильно засоряющего реактор, в качестве побочных продуктов. Одними из наиболее эффективных катализаторов для получения гексена-1 являются соединения хрома. Именно они показывают высокую селективность как по гексену, так и по положению двойной связи в продукте.

В данной работе представлен новый электрохимический метод синтеза 2-этилгексаноата хрома (III), который в зависимости от метода его получения демонстрирует различные каталитические свойства в реакции гомогенной олигомеризации этилена. Исследовано влияние плотности и количества пропускаемого через ячейку электричества, температуры реакционной смеси, состава фоновых электролитов, используемых в ходе электролиза на каталитические свойства исследуемого пре-катализатора. В зависимости от параметров электролиза хромового пре-катализатора, полученные образцы продемонстрировали селективность по гексену-1, равную 96,48-99,71% с активностью в пределах  $(0,57-33,1) \cdot 10^3$  моль<sub>С<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>·моль<sub>Cr<sup>3+</sup></sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>, с образованием лишь следовых количеств полиэтилена.

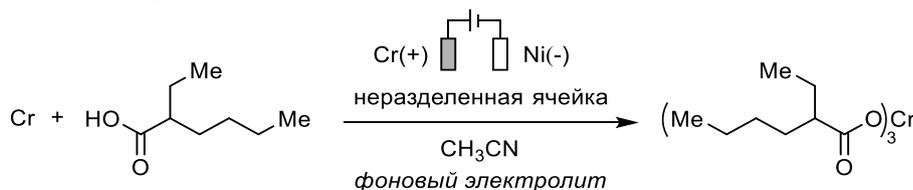


Схема 1. Электролиз исследуемого пре-катализатора

### Литература

1. Chromium catalysts for selective ethylene oligomerization to 1-hexene and 1-octene: Recent results // Applied Catalysis A, General 542 (2017) 71–124;
2. Mehrotra R.C., Bohra R. Metal carboxylates. Academic Press Inc. (London) Ltd. 1983. 396 pp.



## Непрямое гидрирование CO<sub>2</sub> с использованием медных катализаторов на основе пористых ароматических каркасов

Оськина Е.Д., Макеева Д.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: [oskina\\_ed@mail.ru](mailto:oskina_ed@mail.ru)

Каталитическое превращение CO<sub>2</sub> – доступного и нетоксичного строительного C1-блока – в химические вещества с высокой добавленной стоимостью является актуальной задачей. Использование каталитических систем прямого гидрирования CO<sub>2</sub> ограничено жесткими условиями проведения реакции (220–300°C, 50–100 атм). Ввиду этого, интерес представляет гидрирование этиленкарбоната (ЭК), получение которого из оксида этилена и CO<sub>2</sub> является промышленно освоенным процессом [1].

Широкое распространение в реакциях гидрирования сложных эфиров получили каталитические системы на основе меди благодаря их высокой селективности к разрыву связей С–О и низкой способности к разрыву связи С–С, способствующей снижению доли побочных процессов. Активность данных систем, в свою очередь, обусловлена синергетическим эффектом Cu<sup>0</sup> и Cu<sup>+</sup>: Cu<sup>0</sup> активирует H<sub>2</sub>, а центры Cu<sup>+</sup> способствуют поляризации связи С=О. Также активность медных катализаторов зависит от выбора носителя, определяющего морфологию частиц активной фазы, электронные и геометрические параметры активных центров. Целью нашей работы было исследование закономерностей гидрирования этиленкарбоната с использованием медных катализаторов на основе немодифицированных и модифицированных NH<sub>2</sub>-группами пористых ароматических каркасов (Рис. 1).

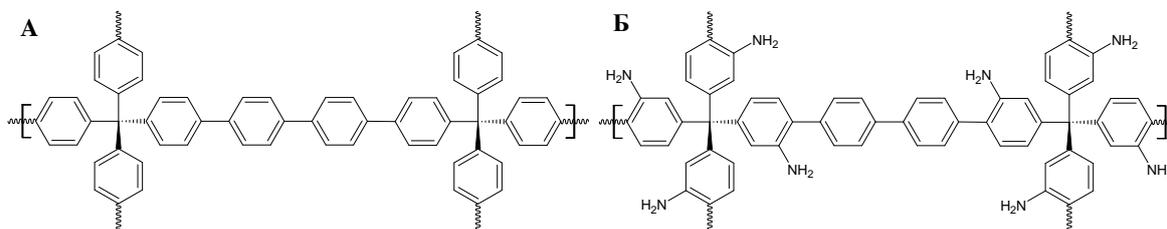


Рис.1. Структура PAF-30: (А) немодифицированных, (Б) азотсодержащих.

На основе немодифицированных и модифицированных аминогруппами пористых ароматических каркасов были синтезированы катализаторы с содержанием меди 10 масс. %: Cu-PAF-30 и Cu-PAF-30-NH<sub>2</sub>, соответственно. Имобилизацию наночастиц в структуру пористых ароматических каркасов осуществляли путем их пропитки раствором ацетата меди (II) с дальнейшим восстановлением металла водородом. Варьировали условия восстановления катализаторов: температуру (200–400°C) и время (2–3 ч), по результатам экспериментов в дальнейшем проводили восстановление при 300°C в течение 2 часов. Полученные катализаторы испытывали в реакции гидрирования этиленкарбоната. Исследовали влияние условий на протекание реакции: давления (30–50 атм H<sub>2</sub>), температуры (150–250°C с шагом 25°C) и мольного соотношения ЭК/Cu (50–400). По результатам каталитических испытаний предпочтительными условиями были выбраны 50 атм H<sub>2</sub>, 200°C и соотношение ЭК/Cu = 200 (мольн.). Основными продуктами реакции во всех случаях были этанол и этиленгликоль (ЭГ). Катализатор Cu-PAF-30-NH<sub>2</sub> демонстрировал стабильность на протяжении пяти циклов повторного использования.

Исследование выполнено в рамках государственного задания №121031300092-6 «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

### Литература

1. Fayisa V.A. et al. Engineered Chemical Utilization of CO<sub>2</sub> to Methanol via Direct and Indirect Hydrogenation Pathways: A Review // Ind. Eng. Chem. Res. 2022. Vol. 61, № 29. P. 10319–10335.



## Озон-каталитическое окисление ЛОС на $V_2O_5/SiO_2$ промотированном кобальтом.

Парамошин И.В.<sup>1,2</sup>, Бокарев Д.А.<sup>1</sup>, Стахеев А.Ю.<sup>1</sup>

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

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

Процессы полного каталитического окисления кислородом воздуха широко используются для удаления летучих органических соединений (ЛОС) из отходящих газов промышленных предприятий и автотранспорта, однако этот процесс требует относительно высоких температур ( $>200\text{ }^\circ\text{C}$ ) [1]. Введение озона позволяет значительно снизить температуру реакции ( $100\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ ) [2]. В качестве катализаторов процесса озон-каталитического окисления (ОЗКО) обычно используются оксиды переходных металлов, нанесенные на различные носители. Активность таких систем определяется соотношением скоростей реакции разложения озона с образованием активного атомарного кислорода и ОЗКО [3]. При избыточной активности в разложении озона, образующийся атомарный кислород рекомбинирует до молекулярного, что не позволяет протекать ОЗКО в достаточной степени.

Цель настоящей работы заключалась в попытке совместить высокую активность катализатора на основе Co в разложении озона и образовании активного  $O^*$  с высокой эффективностью  $V/SiO_2$  катализатора в целевом процессе взаимодействия образующегося  $O^*$  с молекулой углеводорода. Для этого 11.5 %  $V/SiO_2$  катализатор был промотирован небольшим количеством Co (0.5 масс. %). Синтезированные образцы были исследованы методами ВЕТ, РФА и  $H_2$ -ТПВ. В качестве модельного ЛОС использовали *n*-бутан.

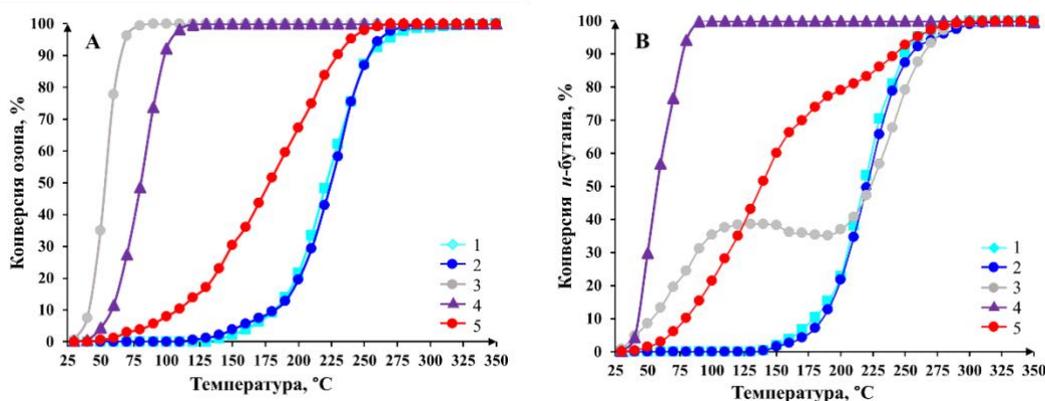


Рис. 1. Температурная зависимость: **A** – конверсии озона; **B** – конверсии *n*-бутана в процессе ОЗКО для: 1 – ГФ, 2 –  $SiO_2$ , 3 – 12 %  $Co/SiO_2$ , 4 – 0.5 %  $Co$ -11.5 %  $V/SiO_2$ , 5 – 12 %  $V/SiO_2$ . ГФ (газофазный процесс) соответствует протеканию некаталитического процесса в отсутствие кат-ра

Было показано, что, промотирование  $V/SiO_2$  оксидом кобальта позволяет резко повысить его активность как в реакции разложения озона, так и в озон-каталитическом окислении ЛОС (рис. 1).

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-13-00214, <https://rscf.ru/project/23-13-00214/>

### Литература

1. Heck R.M., Farrauto J.R., Gulati S.T., Catalytic Air Pollution Control. 3rd edition, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2009, 522 pp.
2. Liu B., Ji J., Zhang B., et al. Catalytic ozonation of VOCs at low temperature: A comprehensive review // J. Hazard. Mater. 2022. Vol. 422. P. 126847
3. Бокарев Д.А., Парамошин И.В., Канаев С.А., Стахеев А.Ю. Взаимосвязь активности оксидных катализаторов в реакции разложения озона и  $O_3$ -каталитическом окислении  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. С. 661-664



**Смешанные оксидные носители  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  для Ag катализаторов окисления сажи*****Понизовная Д.А., Савельева А.С., Мамонтов Г.В.****Студент, 4 курс бакалавриата**Томский государственный университет,**химический факультет, Томск, Россия**E-mail: [dianakirmas@gmail.com](mailto:dianakirmas@gmail.com)*

В современном мире на здоровье человека большое влияние оказывают дисперсные частицы, находящиеся в выхлопных газах дизельных двигателей и промышленных выбросах. Одним из таких веществ является продукт неполного сгорания углеводородов – сажа. Она образуется в двигателях в условиях существенного недостатка или полного отсутствия окислителя. Сажа входит в категорию частиц, опасных для лёгких, так как частицы менее пяти микрон в диаметре не отфильтровываются в верхних дыхательных путях. Эффективным методом обработки выхлопных газов является каталитическое окисление сажи. В последнее время большое внимание уделяется оксидам переходных металлов ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{FeO}_x$ ,  $\text{MnO}_x$  и т.д.), а также Ag, которые выступают альтернативой дорогостоящим металлическим (Pt, Pd) катализаторам.

Целью работы являлось установление влияния мольного соотношения Ce и Fe на структуру и реакционную способность  $\text{Ag/Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  нанесенных катализаторов в реакции окисления сажи.

Оксидные носители были приготовлены с использованием нитратов Ce и Fe в качестве предшественников оксидов металлов и лимонной кислоты в качестве комплексообразователя. Смешанные оксиды с мольным отношением Ce и Fe обозначены  $3\text{Ce}1\text{Fe}$ ,  $3\text{Ce}2\text{Fe}$ ;  $1\text{Ce}2\text{Fe}$ ,  $1\text{Ce}6\text{Fe}$ ; индивидуальные –  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ag катализаторы получены методом пропитки по влагоемкости соответствующих носителей. Содержание Ag в катализаторах составляло 2 масс.%. Все образцы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции  $\text{N}_2$ , РФА, КР-спектроскопии, ТПВ- $\text{H}_2$ ; каталитическую активность образцов в реакции окисления сажи исследовали с помощью синхронного термического анализа.

Методом РФА установлено, что в смешанных системах отсутствуют твердые растворы, наблюдается взаимное диспергирование фаз флюорита  $\text{CeO}_2$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Для Ag катализаторов не наблюдается рефлексов металлического серебра. Все образцы обладают мезопористостью и характеризуются удельной площадью поверхности 23–55  $\text{m}^2/\text{g}$ . Профиль ТПВ- $\text{H}_2$   $\text{CeO}_2$  характеризуется двумя областями поглощения водорода: в диапазоне 300–650 °С происходит восстановление поверхности частиц  $\text{CeO}_2$ , пик выше 750 °С может быть связан с восстановлением объемной фазы  $\text{CeO}_2$ . Профиль ТПВ- $\text{H}_2$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  представлен двумя максимумами, которые относят к последовательному восстановлению  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (при 385 °С) и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\text{FeO}$  (при 634 °С), при этом поглощение  $\text{H}_2$  наблюдается при температурах выше 700 °С. Для смешанных оксидов наблюдается двухпиковая картина восстановления в области до 500 °С и увеличение общего количества поглощенного  $\text{H}_2$ . Вероятно, это связано не только с восстановлением дисперсного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , но и с увеличением способности поверхности  $\text{CeO}_2$  к восстановлению в присутствии оксида железа и формированию большего числа кислородных вакансий, повышающих каталитическую активность. Восстановление окисленных частиц Ag на поверхности катализаторов происходит до 200 °С.

$\text{Ag/Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  были исследованы в реакции окисления сажи в режиме плотного контакта катализатора и частиц сажи. Установлено, что в реакции с носителями температура максимума горения сажи (602 °С) смещается в более низкотемпературную область (527–456 °С) в ряду:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 1\text{Ce}2\text{Fe} > 1\text{Ce}6\text{Fe} > 3\text{Ce}1\text{Fe} > 3\text{Ce}2\text{Fe} > \text{CeO}_2$ . Введение Ag способствует снижению температуры максимума горения сажи по сравнению с носителями за счет высокодисперсного состояния серебра на поверхности катализаторов.



## Элементоорганические соединения халькогенов(IV) и галогенов(III) как эффективные органокатализаторы для реакций электрофильной активации карбонильных соединений

*И.О. Путин, А.А. Сысоева*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: st117584@student.spbu.ru*

Элементоорганические соединения халькогенов(IV) и галогенов(III) становятся всё более актуальными для использования в органическом синтезе в качестве нековалентных органокатализаторов благодаря своим преимуществам перед традиционными металлокомплексными катализаторами, к которым следует отнести низкую чувствительность к воздуху и влаге и меньшую токсичность. В нашей предыдущей работе было показано, что элементоорганические соединения серы(IV), селена(IV) и иода(III) эффективно ускоряют многокомпонентную реакцию Грёбке-Блэкбёрна-Бьенайме [1].

В настоящей работе получены систематизированные данные о каталитической эффективности и стабильности элементоорганических соединений ряда халькогенов — серы(IV), селена(IV) и теллура(IV) — и ряда галогенов — хлора(III), брома(III) и иода(III) — на примере первой стадии реакции Грёбке-Блэкбёрна-Бьенайме (Схема 1).

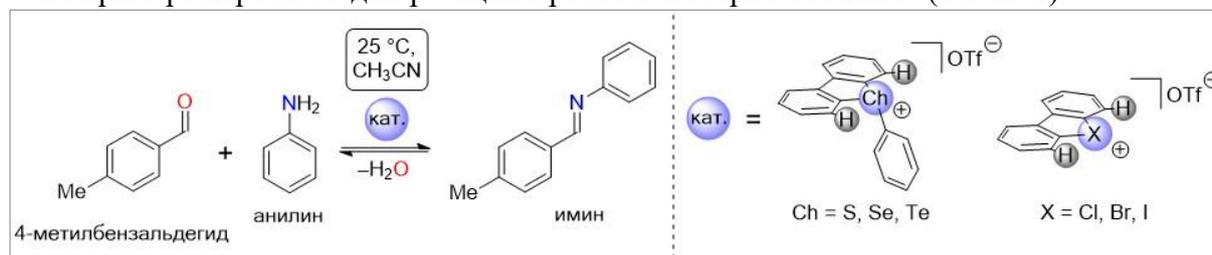


Схема 1. Модельная реакция и структуры исследуемых катализаторов

По результатам проведённых экспериментов в случае каждого катализатора был рассчитан ряд термодинамических и кинетических параметров реакции, в том числе и константы скорости прямой реакции ( $k$ ): при катализе соединениями серы(IV), селена(IV) и теллура(IV) значения  $k$  при 25 °C составили  $8.11 \times 10^{-5}$ ,  $6.90 \times 10^{-5}$  и  $4.33 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ , соответственно, при катализе соединениями хлора(III), брома(III) и иода(III) —  $1.29 \times 10^{-4}$ ,  $9.88 \times 10^{-5}$  и  $1.15 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ , соответственно. Константы скорости определены согласно кинетическим уравнениям для обратимых реакций 2-го порядка. Факт высокой каталитической активности соединений теллура(IV) и иода(III) в сравнении с остальными испытанными образцами согласуется с результатами квантово-химических расчётов, представленными в работе [2].

Установлено, что все образцы катализаторов, кроме соединений брома(III) и хлора(III), демонстрируют высокую стабильность в условиях реакции (80 °C; 140 ч; растворитель — ацетонитрил; 10-кратный избыток анилина).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-73-10013) и СПбГУ (грант 103922061). Авторы выражают благодарность д.х.н., доц. Болотину Д.С. за ценные советы при проведении исследований.*

### Литература

1. Sysoeva A.A., Novikov A.S., Bolotin D.S. Diaryliodoniums as Hybrid Hydrogen- and Halogen-Bond-Donating Organocatalysts for the Groebke–Blackburn–Bienayme Reaction // *Org. Chem.* 2022. Vol. 87 (7). P. 4569-4579.
2. Novikov A.S., Bolotin D.S. Halonium, chalconium, and pnictonium salts as noncovalent organocatalysts: a computational study on relative catalytic activity // *Org. Biomol. Chem.* 2022. Vol. 20. P. 7632-7639.



## Синергия каталитических свойств биметаллических наночастиц на основе серебра и меди на модели реакции изомерной конверсии пропия

Пиеницын М.Б., Боева О.А.

Аспирант, 2 год обучения

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

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

Передовым направлением в развитии современного катализа является изучение нанокатализаторов, обеспечивающих высокоэффективное протекание реакций благодаря “размерному эффекту”, присущему наноструктурам (наноплёнки, наночастицы и т.д.). В силу новизны данного направления, объём накопленной информации о закономерностях всё ещё недостаточен для понимания ряда специфических явлений, свойственных наномиру. В их число входит синергизм свойств металлов, образующих наночастицу. В данной работе изучено влияние взаимодействия в наночастице меди и серебра на каталитические и адсорбционные свойства состоящего из них катализатора.

Объектами исследований выступили нанесённые на оксид алюминия моно- и биметаллические наночастицы на основе Ag и Cu. Образцы получены методом пропитки легкоразлагаемыми солями исследуемых металлов и последующего термического разложения в среде водорода при давлении 1 Торр. Масса наночастиц в синтезированной каталитической системе составила 1 масс. %.

Модельной реакцией для исследований выступила орто-пара конверсия пропия. Исследования проведены при 77 К и давлении 0,5 Торр. Полученные значения удельной каталитической активности образцов в реакции орто-пара конверсии пропия приведены на рис. 1.

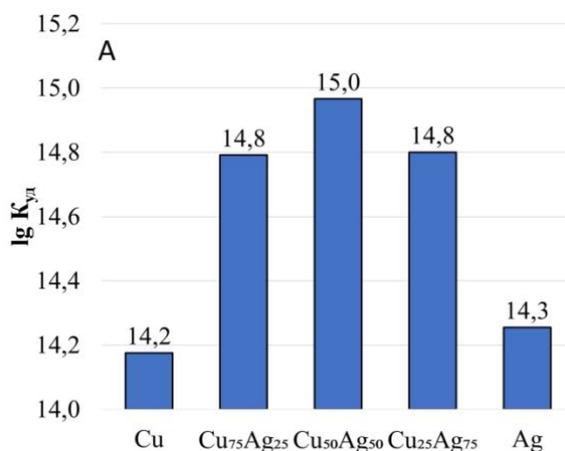


Рис. 1. Зависимость удельной каталитической активности наночастиц от состава в реакции орто-пара конверсии пропия

Каталитическая активность биметаллических наночастиц превышает активность монометаллических частиц в 3-6 раз. Наиболее активной в данной реакции является каталитическая система на основе серебра и меди в соотношении 50/50. Учитывая одинаковую суммарную долю металлов на поверхности, данное обстоятельство нельзя объяснить суммированием свойств металлов, из чего следует, что синтезированные каталитические системы обладают синергизмом.



**Легирование  $WB_{(5-x)}$  атомами переходных металлов для целей катализа****Радина А.Д., Квашинин А.Г.**

Аспирант, 1 курс

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: [Aleksandra.Radina@skoltech.ru](mailto:Aleksandra.Radina@skoltech.ru)

В настоящее время катализаторы, используемые в ходе органического синтеза, изготавливаются в основном из благородных и редкоземельных металлов, что существенно увеличивает стоимость производства многих изделий. Поэтому непрерывно ведётся поиск альтернативных вариантов, которые будут столь же эффективными, но более дешёвыми. Такими материалами могут стать высшие бориды переходных металлов, в частности, бориды вольфрама. В первую очередь, наряду с боридами кобальта, молибдена, никеля и ванадия, бориды вольфрама рассматривались в качестве перспективных катализаторов для реакции получения водородного топлива (HER), однако в дальнейшем были сделаны предположения об их высокой каталитической активности в ходе органического синтеза.

В двух предыдущих работах были теоретически предсказаны энергии адсорбции десяти атмосферных газов на поверхности высшего бориды вольфрама ( $WB_{5-x}$ ), а также показан энергетический барьер реакции окисления CO. В дальнейшем в Институте катализа им. Борескова в Новосибирске были проведены эксперименты, которые показали высокую эффективность в качестве сокатализатора в ходе фотокаталитических реакций получения водорода из водного раствора этанола и перевода  $CO_2$  в метан.

Однако в ходе каждой из реакций существуют энергетические барьеры, которые должны быть преодолены. Одним из возможных путей повышения эффективности катализатора является легирование его атомами более активных элементов. Так как высший борид вольфрама имеет довольно сложную структуру, во избежание её деформации были рассмотрены атомы металлов, имеющих радиус, близкий к радиусу вольфрама – Mo и Sr. В качестве референсного значения были выбраны энергии адсорбции в случае легирования поверхности атомом Rh, так как родий является одним из самых эффективных катализаторов.

Все вычисления выполнялись с использованием теории функционала электронной плотности при помощи программного пакета VASP. В ходе легирования один атом вольфрама из приповерхностного слоя заменялся на атом легирующей примеси. Во избежание нереалистичных взаимодействий в ходе релаксации, между поверхностями был сформирован вакуумный промежуток в 25 Å. Молекулы CO, NO,  $O_2$  и  $CO_2$  помещались на расстоянии 1,8 Å над активными центрами.

Таким образом показано, что каждый из атомов примеси вошёл в решётку  $WB_{5-x}$ , не вызвав существенных деформаций структуры. Аналогично случаю адсорбции на поверхности чистого  $WB_{5-x}$ , молекула  $O_2$  безбарьерно диссоциирует, что даёт возможность предположить эффективность  $WB_{5-x}$  в качестве катализатора для различных реакций окисления [1]. Однако энергии адсорбции NO и CO для легированного материала выше, чем для чистого, а диссоциации молекулы  $CO_2$ , типичной для чистого материала, в случае легирования практически не наблюдается.

Для установления причин подобных неожиданных изменений в энергиях адсорбции и связанных с ними энергетических барьерах реакций, будут проанализированы изменения в электронной плотности, происходящие при легировании, а также изменения поверхностных зарядов.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 24-23-00125).*

**Литература**

1. Avelino C., Hermenegildo G. Supported Gold Nanoparticles as Catalysts for Organic Reactions // Chemical Society Reviews. 2008. Vol. 37. №9, P. 2096–2126





## Никелевые катализаторы на основе рисовой шелухи: синтез и применение в метанировании углекислого газа

Родин В.Ю.<sup>1</sup>, Новоторцев Р.Ю.<sup>2</sup> Магдалинова Н.А.<sup>1</sup>

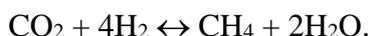
Аспирант, 2 курс

<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)

В современном контексте проблемы изменения климата и глобального потепления углекислый газ привлекает особое внимание [1]. С каждым годом в атмосфере фиксируется рекордно высокая концентрация CO<sub>2</sub> [2], что вызывает неотложную потребность в разработке технологий утилизации углекислого газа. Одно из предлагаемых решений – преобразование CO<sub>2</sub> в синтетический природный газ по реакции Сабатье:



В данном процессе в качестве катализаторов рассматриваются различные металлы, однако наиболее оптимальным является никель благодаря низкой стоимости и высокой активности [2].

В качестве носителя активных металлов представляет интерес рисовая шелуха (РШ), отход производства риса, производимого в мире в огромном количестве. Наличие SiO<sub>2</sub> и органических компонентов в РШ позволяет создавать разнообразные пористые носители, как углеродной, так и кремнеземной природы [3]. Это дает возможность разработки на основе РШ эффективных катализаторов с широким спектром применения.

В литературе описаны методы получения высокопористых N-легированных углеродных носителей для катализаторов. Введение азотных поверхностных групп является эффективным подходом для улучшения каталитических характеристик углеродных катализаторов метанирования CO<sub>2</sub> [4].

Целью данного исследования является синтез новых никелевых катализаторов на основе рисовой шелухи для метанирования углекислого газа. Модифицированный носитель катализаторов готовили путем прокаливании измельченной сухой смеси из РШ, мочевины и NaHCO<sub>3</sub>. Температуру прокаливании варьировали в интервале 500–700 °С. Закрепление металла проводилось методом влажной пропитки раствором нитрата никеля(II). Все полученные катализаторы были испытаны в реакции метанирования CO<sub>2</sub> при 300 С и 1 атм. Результаты каталитического тестирования сопоставлены с литературными данными, полученными в аналогичных условиях.

### Литература

1. Mohd Ridzuan N.D., Shaharun M.S., Anawar M.A., Ud-Din I. Ni-Based Catalyst for Carbon Dioxide Methanation: A Review on Performance and Progress // *Catalysts*. 2022. Vol. 12. № 5. P. 469.
2. Cui Y., Schubert B.A., Jahren A.H. A 23 my record of low atmospheric CO<sub>2</sub> // *Geology*. 2020. Vol. 48. С. 888-892.
3. Chernyak S., Rodin V., Novotortsev R., Kaplin I., Maslakov K., Savilov S. Family of biomass-derived Ni and Ni–Mn catalysts of CO<sub>2</sub> methanation // *Catalysis Today*. 2023. Vol. 424. P. 113846.
4. Wang X., Liu Y., Zhu L., Li Y., Wang K., Qiu K., Tippayawong N., Aggarangsi P., Reubroycharoen P., Wang Sh. Biomass derived N-doped biochar as efficient catalyst supports for CO<sub>2</sub> methanation // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2019. Vol. 34. P. 733-741.



## Катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов на основе СВС-ВЭС

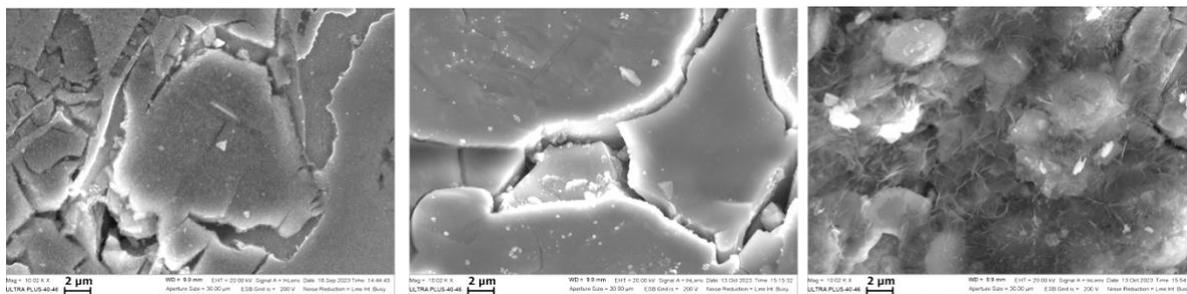
Ромазева К.А., Быстрова И.М.

Инженер, соискатель

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук (ИСМАН), Черноголовка, Россия  
E-mail: [xenia\\_romazeva@ism.ac.ru](mailto:xenia_romazeva@ism.ac.ru)

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) — относительно новый класс однофазных сплавов, состоящих из пяти и более металлов, взятых в близких к экваторным концентрациях. Они имеют особую структуру и свойства, отличающие их от традиционных металлических сплавов. Они могут рассматриваться как новые каталитические материалы с уникальными свойствами и потенциальными преимуществами [1]. В данной работе мы рассмотрим сплавы FeCoNiCuAl, FeCoNiCuCrAl, FeCoNiCuCrMnAl и катализаторы на их основе.

Исследуемые в работе катализаторы были созданы на основе ВЭС, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2]. Синтезированные ВЭС выщелачивали 20 % раствором NaOH с целью удаления алюминия и формирования повышенной удельной поверхности с поверхностной наноструктурой, промывали и стабилизировали в 10 % растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Были проведены физико-химические исследования катализаторов и прекурсоров методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с EDS-приставкой (Zeiss Ultra plus microscope + INCA Energy 350 XT energy-dispersive spectrometer), методом БЭТ, а так же каталитические испытания.



(a) (b) (c)

Рис. 1. Микрофото поверхности образцов FeCoNiCu (a), FeCoNiCuCr (b) и FeCoNiCuCrMn (c)

Каталитическая активность полученных образцов изучалась в реакциях глубокого окисления СО и пропана. Все катализаторы проявляют достаточно высокую активность. Для этих катализаторов окисление пропана начиналось после полного окисления СО. На FeCoNiCu окисление СО начинается при температуре выше 100 °С, на остальных выше 150 °С. На катализаторах FeCoNiCu, FeCoNiCuCrMn, и FeCoNiCuCr 100 % конверсия СО достигается уже при 250 °С. Реакция окисления пропана начинается после 200 °С. На катализаторе FeCoNiCuCr 100% конверсия пропана достигается при 450 °С.

Таким образом, катализаторы на основе ВЭС перспективны для использования в качестве катализаторов глубокого окисления СО и пропана, а так же могут быть активны и в других процессах.

### Литература

- Mori K., et al. Hydrogen spillover-driven synthesis of high-entropy alloy nanoparticles as a robust catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation.//Nat Commun. 2021. Vol. 12. P. 3884. Doi 10.1038/s41467-021-24228-z
- Pugacheva E., et al. Influence of Magnetic Fields Assisted for Preparation of Ferromagnetic Mono- and Bi-Metallic Co and Co-V SHS Catalysts on Their Activity in Deep Oxidation and Hydrogenation of CO<sub>2</sub>//Metals. 2022. Vol. 12. P.166. Doi:10.3390/met12010166



**Новые координационные соединения титана (+4)  
с феноксииминными лигандами — катализаторы синтеза  
сверхвысокомолекулярного полиэтилена**

**Ротова Е.А.<sup>1</sup>, Магомедов К.Ф.<sup>2</sup>, Гагиева С.Ч.<sup>2</sup>, Тускаев В.А.<sup>2,3</sup>**

*Студент, 2 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, ВХК РАН,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова, Москва, Россия  
E-mail: [ecaterina.rotova@yandex.ru](mailto:ecaterina.rotova@yandex.ru)*

Комплексы титана (IV) с феноксииминными лигандами, активированные смесью  $\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$ , способны катализировать синтез сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с низкой степенью переплетения макромолекул. Такой полимерный продукт может быть переработан с помощью твердофазного метода в высокопрочные и высокомодульные нити и плёнки [1-2].

Путем взаимодействия 3,5-дитретбутилсалицилового альдегида с соответствующими аминами были получены феноксииминные соединения, которые в последующем использовались в качестве лигандов в реакциях с хлоридом и изопророксидом титана (IV) с образованием необходимых комплексов (1-4) (Схема 1).

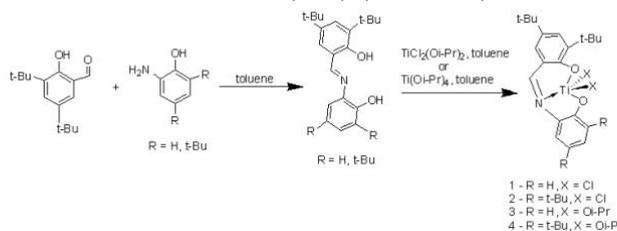


Схема 1. Синтез феноксииминных комплексов титана (IV)

Полученные хлоридные и изопророксидные комплексы титана (IV) в присутствии бинарных активаторов ( $3\text{Et}_2\text{AlCl}+\text{Bu}_2\text{Mg}$  или  $3\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3+\text{Bu}_2\text{Mg}$ ) показали себя как высокоэффективные катализаторы для синтеза СВМПЭ с активностью до  $3200 \text{ кг ПЭ моль}^{-1} \text{ ч}^{-1} \text{ атм}^1$ .

Отмечено, что природа и состав АОС оказывают существенное влияние на величины молекулярных масс образцов СВМПЭ. Были изучены физико-химические свойства полученных нацентных порошков и ориентированных нитей.

Показано, что синтезированные постметаллоценовые каталитические системы способны производить полиэтилен с морфологией, позволяющей перерабатывать его методом твердофазного формования сверхвысокопрочных (разрывная прочность выше 2.5 ГПа) и сверхвысокомодульных (модуль упругости выше 150 ГПа) ориентированных нитей и волокон.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 23-13-00089.*

### Литература

- Gagieva, S. Ch.; Magomedov K. F.; Tuskaev V. A.; Bogdanov V. S.; Kurmaev D. A.; Golubev E.K.; Denisov G. L.; Nikiforova G. G.; Evseeva M. D., Saracheno D.; Buzin M. I.; Dzhevakov P. B.; Privalov V. I.; Bulychev B. M. Effect of Activator and Outgoing Ligand Nature on the Catalytic Behavior of Bis(phenoxy-imine) Ti(IV) Complexes in the Polymerization of Ethylene and Its Copolymerization with Higher Olefins. *Polymers* 2022, 14, 4397.
- Gagieva, S. Ch.; Tuskaev, V. A.; Magomedov, K. F.; Moskalenko, M. A.; Pavlov, A. A.; Meshchankina, M. Yu.; Shcherbina M.A., Bulychev, B. M. Immobilized on  $\text{MgCl}_2$  bis(phenoxy-imine) complexes of Ti and Zr as catalysts for preparing UHMWPE and ethylene/higher  $\alpha$ -olefin copolymers. *Polym. Bull.* 2021.





## Наночастицы палладия на аэробных бактериальных клетках *Paracoccus yeii*, как катализатор в реакции Хека

Рыбочкин П.В., Борзова Д.В., Каманина О.А.

Аспирант, 4 год обучения

ФГБОУ ВО Тульский государственный университет, Тула, Россия

E-mail: [rybochkin.pavel.vl@mail.ru](mailto:rybochkin.pavel.vl@mail.ru)

Палладиевые катализаторы широко используют в промышленности для получения лаков, пестицидов, лекарств посредством реакции кросс-сочетания [1]. Наночастицы палладия (НЧ Pd) – эффективный катализатор, требующий стабилизации на носителе. Известным коммерческим носителем палладиевых наночастиц являются аллотропные модификации углерода. Получение углеродных носителей связано с высокими затратами энергии и сырья.

Широкое распространение получил синтез палладиевых катализаторов с использованием биологических объектов или веществ биологической природы [2]. Одним из направлений является формирование НЧ Pd на поверхности или внутрь бактериальных клеток. Особенности этого способа является экологичность, невысокая стоимость, клетки однородны и идентичны, что обеспечивает высокую воспроизводимость их поверхности.

В ходе работы были сформированы наночастицы на аэробных бактериальных клетках *Paracoccus yeii* ВКМ В-3302. Наночастицы Pd на клетках (Pd/*P. yeii*) использовали в качестве катализатора в реакции Хека (схема 1).

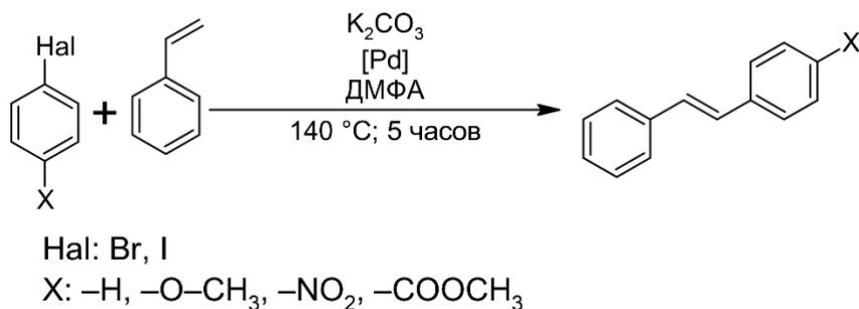


Схема 1. Реакция Хека, осуществлённая в работе

Для сравнения были поставлены реакции с коммерческим катализатором Pd/C. После осуществления реакций вещества были выделены и проанализированы на ЯМР спектрометре. В таблице 1 приведены выходы реакций.

Таблица 1. Выходы реакций

Катализатор	Выход от теоретического, %				
	Hal: I; X: –H	Hal: I; X: –NO <sub>2</sub>	Hal: I; X: –OCH <sub>3</sub>	Hal: I; X: –COOCH <sub>3</sub>	Hal: Br; X: –H
Pd/C	95±3	95±2	93±3	80±3	60±7
Pd/ <i>P. yeii</i>	90±3	96±3	92±6	81±6	72±5

Выходы реакций с Pd/*P. yeii* соразмерны с выходами при использовании Pd/C, что свидетельствует о сопоставимой каталитической активности полученного катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства Тульской области в области науки и технологий 2023 по договору ДС/111/БАСИБ/23/ТО от 27.09.2023

### Литература

1. Beletskaya I.P., Ananikov V.P. Transition-Metal-Catalyzed C–S, C–Se, and C–Te Bond Formations via Cross-Coupling and Atom-Economic Addition Reactions. Achievements and Challenges // Chem. Rev. 2022. Vol. 122, № 21. P. 16110–16293.
2. Egan-Morriss C., Kimber R. L., Powell N. A., Lloyd J. R. Biotechnological synthesis of Pd-based nanoparticle catalysts // Nanoscale Advances. Royal Society of Chemistry, 2022. Vol. 4, № 3. P. 654–679.





## Сложнооксидные системы на основе цератов РЗЭ в качестве катализаторов прямого дегидрирования пропана

Селиванова М.М., Смирнова С.С., Маркова Е.Б., Чередниченко А.Г.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: [mselivanova744@gmail.com](mailto:mselivanova744@gmail.com)

Пропилен – одно из основных сырьевых материалов для современной промышленности. Его используют в качестве сырья при производстве полипропилена, акрилонитрила, оксида пропилена и других важных процессах органического синтеза [1]. Мировой рынок пропилена оценивается в 104,05 млрд долларов США в 2022 году и, как ожидается, достигнет около 150,54 млрд долларов США к 2032 году. На сегодняшний день наиболее часто используемыми катализаторами процесса дегидрирования являются платина и оксиды переходных металлов, среди которых отмечают  $(La-Gd)_2Zr_2O_7$  вследствие резкого повышения конверсии и селективности по целевым продуктам [2].

В ходе данной работы были проведены исследования каталитических и физико-химических свойств сложнооксидных катализаторов состава  $(La-Gd)_2Ce_2O_7$  и  $(La-Gd)_2(Ce, Zr)_2O_7$  для прямого дегидрирования пропана. Исследуемые образцы были синтезированы методом обратного соосаждения, основанным на одновременном осаждении  $Ln(NO_3)_3 \times nH_2O$  и  $(Ce/Zr)OCl_2 \times 8H_2O$  водным аммиаком. Данная методика обеспечивает однородный состав и чистые кристаллические порошки после прокаливания.

Установлено, что исследуемые катализаторы повышают конверсию пропана (рис. 1) на 24% относительно термокрекинга при 700 К, а также смещают крекинг-интервал в область более низких температур. Введение сразу пяти РЗМ в А-позицию ( $A_2B_2O_7$ ) приводит к образованию бутадиена, что не свойственно для промышленных катализаторов. Также показано, что введение циркония в В-позицию сглаживает протекание процесса крекинга вследствие усреднения пор по размеру.

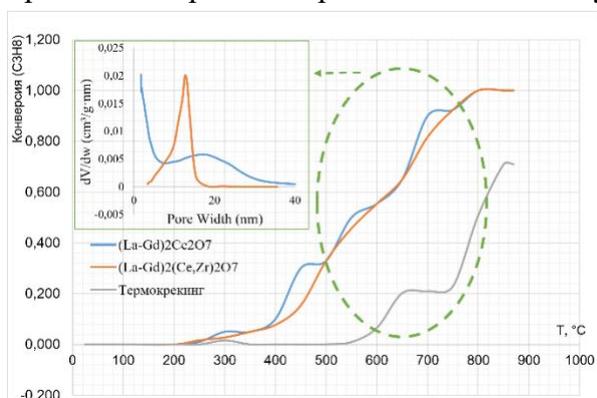


Рис. 4. Конверсия пропана при различной температуре на исследуемых катализаторах и распределение пор по размерам

Результаты исследования могут иметь важное практическое значение для разработки новых процессов производства пропилена, которые будут более эффективными и экологически безопасными.

### Литература

- [1]. Sattler J. J., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen, B. M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides // Chemical reviews. 2014. Vol. 114. №. 20. P. 10613-10653.
- [2]. Markova E. B. et al. Features of the catalytic cracking of propane with a stepwise change  $Pr_xYb_{2-x}Zr_2O_7$  // Catalysts. 2023. Vol. 13. №. 2. P. 396.

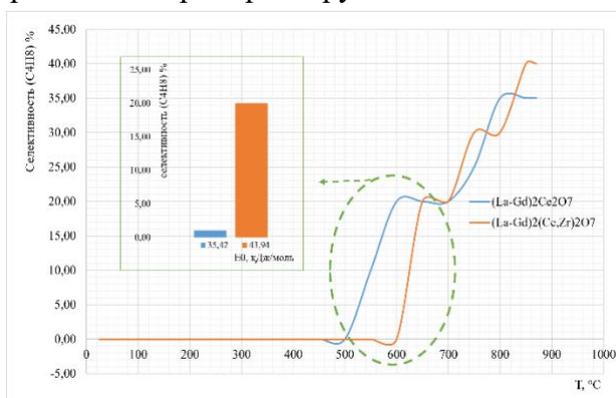


Рис. 2. Селективность бутадиена при различной температуре на исследуемых катализаторах и ее зависимость от характеристической энергии





## Особенности текстурных характеристик сложнооксидных систем на основе цирконатов РЗМ при протекании процесса деструкции пропана

Смирнова С.С., Селиванова М.М., Серомлянова К.А.,  
Маркова Е.Б., Зайцева Ю.М., Чередниченко А.Г.

Студент, 1 курс магистратуры

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: [1132236964@pfur.ru](mailto:1132236964@pfur.ru)

Цирконаты лантанидов ( $L_n = La-Yb$ ), представляющие собой структуры пироклора или флюорита с общей химической формулой  $A_2B_2O_7$  ( $A =$  лантаниды;  $B = Zr$ ) в настоящее время активно исследуются. Интерес к данным системам вызван наличием важных физико-химических свойств, таких как значительная термическая стабильность, высокая химическая стойкость и низкая теплопроводность, а также наличием выдающегося числа перспективных применений таких соединений в качестве материалов с фазовой стабильностью в широком диапазоне температур [1,2]. Перечисленные выше характеристики позволяют применять цирконаты лантанидов в каталитическом крекинге пропана.

Интерес представляет взаимосвязь между характеристиками поверхности и реакционной способностью соединения при иерархическом изменении состава от  $Pr_2Zr_2O_7$  до  $Yb_2Zr_2O_7$  с фиксированным центром  $Zr^{4+}$  В и различными центрами редкоземельных элементов в позиции А. Установление следующего технологического параметра, а именно зависимости селективности от текстурных и энергетических характеристик показал явную зависимость от ПАЦ (наиболее энергетически выгодных центров) и их энергии, было установлено, что селективность по этилену возрастает при возрастании энергии активного центра, это позволяет предположить, что фиксация молекулы пропана провоцирует подавление процесса дегидрирования и оптимизирует процесс деструкции.

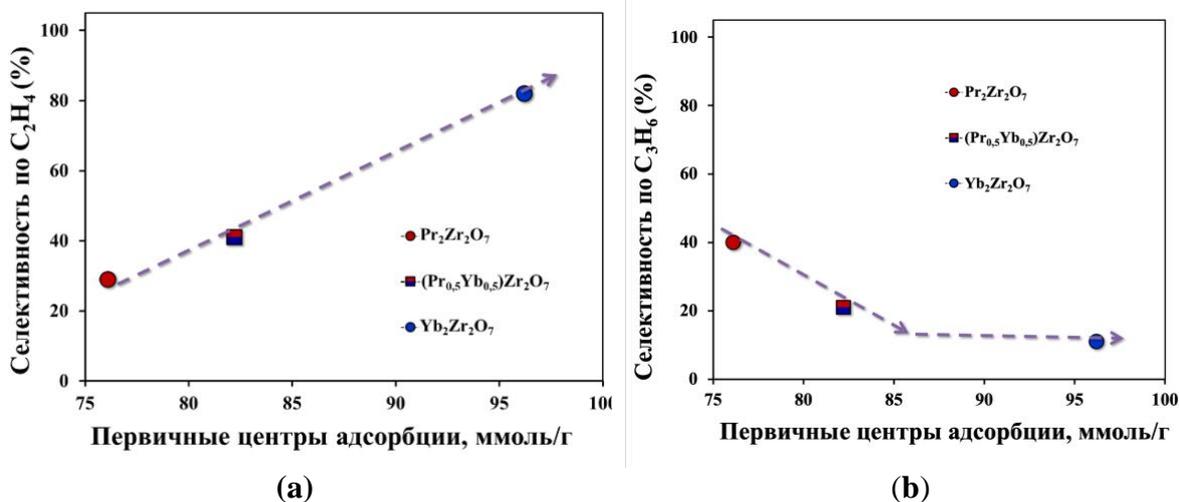


Рис. 1. Зависимость селективности по целевым продуктам от количества первичных центров адсорбции (a) — для этилена, (b) — для пропилена.

### Литература

1. Yang K., Wang Y., Lei P., Yao T., Zhao D., Lian J. Chemical durability and surface alteration of lanthanide zirconates ( $A_2Zr_2O_7$ :  $A = La-Yb$ ) // Journal of the European Ceramic Society. 2021. Vol. 41(12). P. 6018–6028.
2. Markova E.B., Cherednichenko A.G., Smirnova S.S., Sheshko T.F., Kryuchkova T.A. Features of the catalytic cracking of propane with a stepwise change  $Pr_xYb_{2-x}Zr_2O_7$  // Catalysts. 2023. Vol. 13(2). P. 396.





## Влияние способа получения на структуру и каталитические свойства нанесенных катализаторов Ag/FeO<sub>x</sub>

*Таратайко А.В., Кузнецов Т.А., Мамонтов Г.В.*

*Аспирант, 3 год обучения*

*Томский государственный университет, химический факультет, Томск, Россия*

*E-mail: [taratayko1997@mail.ru](mailto:taratayko1997@mail.ru)*

Применение оксидов переходных металлов в качестве носителя для Ag-содержащих катализаторов способствует стабилизации наночастиц серебра и кооперации активных центров Ag и MeO<sub>x</sub> за счет особенностей взаимодействия металл–оксид металла, что, в свою очередь, ведет к увеличению их каталитической активности в окислительных [1] и восстановительных процессах [2]. Среди многообразия оксидов железа научный интерес представляют такие фазы как магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и маггемит γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые обладают ферримагнитными свойствами, позволяющими извлекать катализаторы на их основе из реакционной среды с помощью магнитного поля [3]. Тем самым, ферримагнитные и малотоксичные оксиды железа перспективны в экологических каталитических процессах нейтрализации и разложения органических загрязнителей в водных растворах и газовых выбросах. Данная работа направлена на изучение влияния способа получения на физико-химические и каталитические свойства Ag-содержащих систем на основе ферримагнитных фаз оксида железа Ag/FeO<sub>x</sub>.

Носитель γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтезирован методом соосаждения солей Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> водным раствором аммиака. Композиты Ag/FeO<sub>x</sub> синтезированы методами соосаждения Ag<sup>+</sup> совместно с солями Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> водным раствором NH<sub>3</sub>, а также пропиткой по влагоемкости свежеприготовленного или предвосстановленного в потоке H<sub>2</sub>/Ag носителя растворами Ag<sup>+</sup> или [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Образцы исследованы физико-химическими методами анализа: РФА, ТПВ-H<sub>2</sub>, низкотемпературной сорбцией азота и др.

Использованные подходы синтеза позволяют получать микро-мезопористый носитель с удельной поверхностью ~120 м<sup>2</sup>/г, которая снижается до ~65–90 м<sup>2</sup>/г при нанесении серебра. Согласно данным РФА, для носителя формируется фаза γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размером частиц ~10 нм, а для серебра, нанесенного восстановительной пропиткой и соосаждением, формируется наноразмерное металлическое серебро (ОКР до 25 нм). Методом ТПВ-H<sub>2</sub> показано взаимодействие оксида железа и нанесенного серебра: при температуре 150–250 °С происходит совместное восстановление Ag<sup>+</sup> → Ag<sup>0</sup> и γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> за счет спилловера активного водорода с серебра на оксид железа, в то время как для чистого носителя переход γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> происходит при 250–350 °С.

Таким образом, наличие выраженного взаимодействия Ag–FeO<sub>x</sub> является основой для кооперации активных центров серебра и оксидов железа как в окислительных, так и восстановительных каталитических процессах. Проводится исследование каталитических свойств полученных систем в реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол в водных растворах при комнатной температуре, а также в реакции глубокого окисления паров толуола в воздухе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-73-10152.*

### Литература

1. Mikheeva N.N., Zaikovskii V.I., Larichev Y.V., Mamontov G.V. Toluene abatement on Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 catalysts: synergistic effect of silver and ceria // Mater. Today Chem. 2021. Vol. 21. 100530.
2. Taratayko A., Kolobova E., Mamontov G. Graphene Oxide Decorated with Ag and CeO<sub>2</sub> Nanoparticles as a Catalyst for Room-Temperature 4-Nitrophenol Reduction // Catalysts. 2022. Vol. 12. 1393.
3. Qu J., Ren C., Dong Y., Chang Y., Zhou M., Chen X. Facile synthesis of multifunctional graphene oxide/AgNPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: A highly integrated catalysts // Chem. Eng. J. 2012. Vol. 211–212. P. 412–420.





## Гетерогенные катализаторы на основе галлуазита с гидрофобными свойствами в реакциях окисления серосодержащих субстратов

*Трясцина А.С., Арзяева Н.В. Акоюн А.В.*

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

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

В последнее время наблюдается рост содержания серосодержащих соединений в добываемом сырье для нефтепереработки, что значительно ухудшает качественные показатели нефтепродуктов, приводит к дезактивации катализаторов промышленных процессов и значительному загрязнению окружающей среды. В связи с этим, в последние годы в мире вводятся все более жесткие ограничения содержания сернистых соединений в моторных топливах (согласно требованиям ЕВРО-5, не более 10 ppm). Гидроочистка, как наиболее распространенный метод обессеривания, требует высоких температур и давлений, высоких капитальных и операционных затрат, что неприменимо для мини-НПЗ.

На данный момент наиболее перспективным альтернативным методом удаления серы является окислительное обессеривание, применимое для очистки как легких нефтяных фракций, так и средних и тяжелых дистиллятов. В процессе окислительного обессеривания трудноизвлекаемые серосодержащие соединения окисляются до легкоизвлекаемых сульфоксидов и сульфонов. При снижении температуры процесса окислительного обессеривания, возникают межфазовые ограничения. Субстрат находится в неполярной фазе, а окислитель – в полярной водной фазе. Одним из подходов для преодоления межфазовых ограничений является модификация поверхности носителя катализатора для придания ему гидрофобных свойств. Именно такой подход в перспективе может обеспечить протекание процесса окислительного обессеривания при комнатной температуре с высокой конверсией, чего ранее не было описано в литературе.

В настоящей работе впервые удалось снизить температуру процесса окисления до 40 С без потери эффективности. В качестве носителя для катализатора были использованы галлуазитные нанотрубки, которые представляют наибольший интерес в гетерогенном катализе из-за легкой доступности и легкости модификации [1]. Галлуазит – природный алюмосиликат с микроструктурой в виде нанотрубок, внешняя и внутренняя поверхность которых различается по химической природе. Это позволило селективно гидрофобизовать сначала внешнюю поверхность, а затем провести иммобилизацию активного компонента на внутреннюю поверхность. Молибден (VI) был нанесен в качестве активного компонента, в качестве донора алкильных гидрофобных фрагментов использовались силаны типа  $C_nH_{2n+1}Si(OR)_3$  ( $n=3, 8$ ). Два полученных катализатора тестировали для обессеривания модельной смеси с дибензотиофеном в качестве серосодержащего субстрата.

Было изучено влияние на остаточное содержание серы в модельном топливе температуры реакции, дозировки катализатора, количества окислителя. Наилучшие результаты конверсии дибензотиофена получены в присутствии катализатора  $C_8\text{-HNT-rfNH}_2\text{-Mo}$ , который содержит октильный гидрофобный фрагмент. Условия проведения процесса: 1 масс% катализатора,  $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $H_2O_2:S$  (мольн) = 4:1, за 30 мин – окисление дибензотиофена составляет 100%.

Показано, что разработанные катализаторы показывают высокую стабильность и сохраняют свою активность как минимум в пяти циклах окисление/регенерация, что открывает широкие возможности для развития процесса окислительного окисления.

### Литература

1. Akopyan A. V., Polikarpova P. D., Vutolkina A. V., Cherednichenko K. A., Stytsenko V. D., Glotov A. P. Natural clay nanotube supported Mo and W catalysts for exhaustive oxidative desulfurization of model fuels // Pure and Applied Chemistry. 2021. V. 93. № 2. P. 231-241. <https://doi.org/10.1515/pac-2020-0901>





## Катализаторы $(\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2)/\text{SiO}_2$ для неокислительного дегидрирования пропана: влияние способа нанесения и модифицирования Pt

Ужуев И.К.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: [uzhuev2003@mail.ru](mailto:uzhuev2003@mail.ru)

Рисовая шелуха содержит 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  $(\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2)/\text{SiO}_2$  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  $600^\circ\text{C}$  (**CrZr/SiO<sub>2(RH)</sub>**). 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, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, РФА, ДСК, ТПВ- $\text{H}_2$ . Активность сравнивали в реакции НДП в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температурах  $500 - 600^\circ\text{C}$  (40 об.%  $\text{C}_3\text{H}_8$ - 60 об.%  $\text{N}_2$ ).

В НДП  $\text{CrZr/SiO}_{2(\text{RH})}$  оказался наиболее эффективным, обеспечив наибольшее значение конверсии при  $550^\circ\text{C}$  и высокую селективность образования пропилена [3]. Этот образец модифицировали Pt с содержанием платины 0,5 (**0,5CrZrPt/SiO<sub>2</sub>**) и 1 (**1CrZrPt/SiO<sub>2</sub>**) масс.%. Анализ методом СЭМ модифицированных образцов показал крупные частицы в 1%-м, и равномерное распределение – в 0,5%-м. На картах распределения элементов ПЭМ-ЭДС обнаруживаются области с повышенной концентрацией элементов для 1%-го образца.

В каталитических экспериментах НДП  $0,5\text{CrZrPt/SiO}_2$  и  $1\text{CrZrPt/SiO}_2$  оказались наиболее эффективными по сравнению с  $\text{CrZr/SiO}_{2(\text{RH})}$  при температурах  $500\text{-}600^\circ\text{C}$  (рис.1).

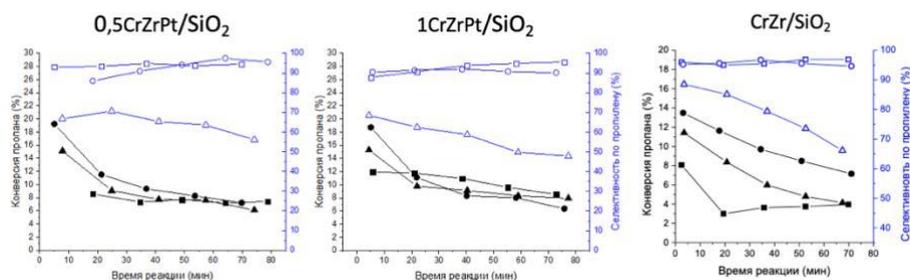


Рис. 1. Зависимость конверсии пропана и селективности образования пропилена от времени для  $0,5\text{CrZrPt/SiO}_2$ ,  $1\text{CrZrPt/SiO}_2$  и  $\text{CrZr/SiO}_{2(\text{RH})}$  при  $\blacksquare$  -  $500^\circ\text{C}$ ,  $\bullet$  -  $550^\circ\text{C}$ ,  $\blacktriangle$  -  $600^\circ\text{C}$

### Литература

1. T.G. Korotkova, S.J. Ksandopulo, A.P. Donenko, S.A. Bushumov and A.S. Danilchenko. Physical Properties and Chemical Composition of the Rice Husk and Dust// Oriental Journal of Chemistry **2016**, v 32, № 6, p. 3213-3219.
2. E.V. Golubina, I.Y. Kaplin, A.V. Gorodnova, E.S. Lokteva, O.Y. Isaikina, K.I. Maslakov. Non-Oxidative Propane Dehydrogenation on  $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  Catalyst Prepared by One-Pot Template-Assisted Method// Molecules **2022**, v. 27, p. 6095.
3. Е.В. Голубина, И.Ю. Каплин, И.К. Ужуев, А.В. Городнова, О.Я. Исайкина, К.И. Маслаков, Е.С. Локтева. Влияние порядка введения компонентов на каталитическую активность  $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  в неокислительном дегидрировании пропана// Журнал Физической химии, том 97, с. 1227–1238.



**Углекислотный риформинг этанола на катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Zr+Ce)O<sub>2</sub>: влияние отношения Al/Zr на природу и активность наночастиц никеля****Фионов Ю.А.<sup>1</sup>, Хлусова К.С.<sup>1</sup>, Фионов А.В.<sup>2</sup>, Жукова А.И.<sup>1</sup>***Аспирант, 2 год обучения*<sup>1</sup>*Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, 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)*

Концентрация углекислого газа в атмосфере постепенно увеличивается, поэтому необходимо разработать эффективные методы для его утилизации. Одним из перспективных процессов, отвечающим принципам зеленой химии является углекислотная конверсия этанола (УКЭ) с использованием металл-нанесенных катализаторов. Никель-нанесенные системы являются одними из наиболее перспективных и дешёвых катализаторов для процессов углекислотной конверсии. Однако, крупные наночастицы Ni<sup>0</sup> с низким взаимодействием с оксидным носителем легко дезактивируются [1].

Таким образом, получение наноразмерных частиц Ni<sup>0</sup> для реакции углекислотной конверсии является важным этапом приготовления катализатора. Наиболее простой метод получения наночастиц Ni<sup>0</sup> является восстановление в потоке H<sub>2</sub> из оксидного прекурсора. Исследования показывают, что восстановление Al-содержащих оксидных носителей, имеющих в составе NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, приводит к образованию наноразмерных частиц никеля [2]. Также, известно, что металл-нанесенные оксидные системы ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> обладают активностью в реакции УКЭ [3].

В данной работе было изучено влияние отношения Al/Zr на размер и каталитическую стабильность частиц Ni<sup>0</sup> в реакции углекислотной конверсии этанола. Приготовление образцов проводилось в несколько этапов. Сначала, методом соосаждения с помощью водного раствора NH<sub>3</sub>, был получен осадок, содержащий рассчитанное количество Al, Zr, Ce. Затем, этот осадок был просушен при 180°C и пропитан раствором Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в течение 100 часов. После этого, образец прокаливали при 950°C в течение 2 часов (температура нагрева - 15° в мин), охлаждали и восстанавливали при нагревании в потоке 5% H<sub>2</sub>/Ar при нагреве до 900°C со скоростью нагрева 10°C в мин. Таким образом, была приготовлена серия образцов 10 вес. % Ni/xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(100-x)(Zr+Ce)O<sub>2</sub> с x = 5, 20, 50 и 75 (обозначенных как Ni/xACZ). Образцы с различным отношением Al/Zr были охарактеризованы методами РФА, ФМР, ПЭМ, H<sub>2</sub>-ТПВ, абсорбционной и Рамановской спектроскопии.

Проверка стабильности образцов в реакции УКЭ проводилась в U-образном реакторе при температуре 650°C с соотношении CO<sub>2</sub>:EtOH 1,8:1 в течение 7 часов. Увеличение соотношения Al/Zr способствует к уменьшению размера частиц Ni и увеличения взаимодействия никеля с оксидным носителем. Небольшой размер частиц никеля на Al-обогащенных (x = 50, 75 мол. %) образцах показывают более высокую активность в реакции УКЭ. Тогда как крупный размер частиц в Zr-обогащенных образцах (содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x = 5, 20 мол. %) способствует их активной зауглероживаемости графитированным углеродом и дезактивации. Самый активный образец Ni/50ACZ показал постоянную на протяжении 7 часов УКЭ активность с выходами целевых продуктов: 76,8 % для H<sub>2</sub> и 78,3 % для CO. Конверсии CO<sub>2</sub> и EtOH на этом образце составляли 63 и 100 %.

*Исследование выполнено за счет гранта РФФ (проект № 23-29-00369)*

**Литература**

1. Ruckenstein E. и др. Carbon Deposition and Catalytic Deactivation during CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> over Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts // J. Catal. 2002. №. 293. С. 289-293.
2. Zhou L. и др. Effect of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Formation on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Stability during Dry Reforming of Methane // ChemCatChem. 2015. №. 7. С. 2508-2516.
3. Cao D. и др. Cu based catalysts for syngas production from ethanol dry reforming: Effect of oxide supports // Fuel. 2018. №. 219. С. 406-416.



## Гидродехлорирование диклофенака на палладиевых катализаторах, нанесенных на упорядоченные мезопористые носители SBA-15 и ZrSBA-15

Хачатрян Э.Г.<sup>1</sup>, Песоцкий М.Д.<sup>2</sup>, Локтева Е.С.<sup>2</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

E-mail: eveline.khachatryan@gmail.com

Диклофенак (ДКФ) – лекарственный препарат, который в качестве микроэтоксиканта попадает в водную среду со сточными водами производств, не утилизированных лекарств, а также как отходы метаболизма человека и животных [1]. Растворённый в воде, он оказывает пагубное влияние на живые организмы – угнетает работу нервной и выделительной систем [2]. Привлекательным способом утилизации ДКФ является гидродехлорирование (ГДХ), т.к. его продукт значительно менее токсичен [3].

Целью работы стал синтез и исследование свойств Pd катализаторов, нанесенных на упорядоченный мезопористый силикагель SBA-15, модифицированный ZrO<sub>2</sub> (Pd/ZrSBA), FeO<sub>x</sub> (PdFe/SBA и PdFe/ZrSBA) и без модификации (Pd/SBA).

SBA и ZrSBA синтезировали темплатным методом с использованием тетраэтилортосиликата, оксинитрата циркония и Pluronic123 в качестве темплата (для SBA S<sub>БЭТ</sub>=830 м<sup>2</sup>/г, d<sub>пор</sub>=6 нм, для ZrSBA S<sub>БЭТ</sub>=770 м<sup>2</sup>/г, d<sub>пор</sub>=7 нм). Pd и Fe наносили одновременно из нитратов методом влажной пропитки. Катализаторы восстанавливали перед ГДХ в течение 2 ч при 30 или 320 °С. Методами ПЭМ и ИКДО спектроскопии адсорбированного СО обнаружено, что дисперсность частиц Pd в биметаллических катализаторах PdFe/SBA и PdFe/ZrSBA больше, чем в Pd/SBA и Pd/ZrSBA. Различия в соотношении Pd<sup>2+</sup>/Pd<sup>0</sup> в зависимости от состава и метода восстановления показаны методом РФЭС; железо присутствует в катализаторах в виде оксидов. Согласно ТПВ, Pd сильно взаимодействует с FeO<sub>x</sub> в биметаллических катализаторах, а присутствие Zr влияет на способность Pd к восстановлению. Каталитические испытания показали, что биметаллические катализаторы PdFe/SBA и PdFe/ZrSBA обеспечивают повышенную конверсию ДКФ по сравнению с Pd/SBA и Pd/ZrSBA; добавление железа в состав катализаторов и присутствие циркония в составе носителя способствует повышению скорости реакции; PdFe/ZrSBA стабилен в проточном ГДХ.

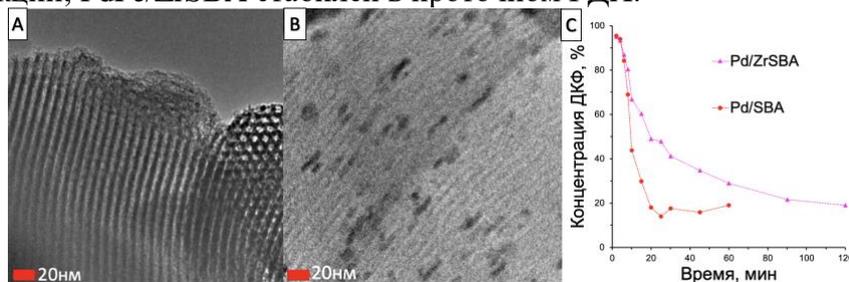


Рис. 1. ПЭМ изображение SBA-15 (А) и PdSBA (В); кинетические кривые ГДХ ДКФ на катализаторах различного состава после восстановления H<sub>2</sub> при 320 °С (С).

Вывод: повышенная дисперсность палладия в PdFe/SBA и PdFe/ZrSBA и легкое восстановление Pd в составе PdFe/ZrSBA способствуют улучшению каталитических свойств.

### Литература

1. Vieno N., Sillanpää M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant. A review // Environ. Int. 2014. V. 69. P. 28-39.
2. Dawson G. W., Mercer B. W. Hazardous Waste Management. John Wiley & Sons. New York. 1986. 532 p.
3. Lokteva E., Golubina E., Likholobov V., Lunin V. Disposal of Chlorine-Containing Wastes. in: Chemistry Beyond Chlorine. Springer. 2016. P. 559-584.



## Получение каталитических систем на основе SAPO-34 для тандемной реакции гидрирования CO<sub>2</sub>

Чеснокова А.В.<sup>1</sup>, Макова А.С.<sup>1,2</sup>, Береснев К.А.<sup>3</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

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

E-mail: [m2009343@edu.misis.ru](mailto:m2009343@edu.misis.ru)

На сегодняшний день с ростом промышленного производства ежегодно растет количество выбросов в атмосферу углекислого газа (CO<sub>2</sub>), что может быть причиной негативного влияния на окружающую среду, в том числе на климатические условия. Таким образом, все большую значимость приобретает задача переработки CO<sub>2</sub>. Процесс гидрирования углекислого газа с использованием различных катализаторов является эффективным методом преобразования CO<sub>2</sub> в продукты с добавленной стоимостью (олефины, метанол, диметиловый эфир, ароматические соединения и другие).

Наибольший интерес для данного процесса представляют системы, состоящие из двух катализаторов: металл-оксидного и цеолитного (в основном ZSM-5 и SAPO-34). В таких системах на металл-оксидной составляющей протекает реакция образования метанола, а на цеолитной составляющей образуются олефины. Использование таких каталитических систем позволяет исключить промежуточную стадию отделения побочных продуктов, что делает процесс более эффективным и экономичным по сравнению с непрямым двухэтапным маршрутом гидрирования CO<sub>2</sub> до олефинов.

В данной работе образцы силикоалюмофосфата SAPO-34 со структурой шабазит (СНА) были получены гидротермальным методом синтеза в течение 48 часов и температуре 200 °С при использовании различного количества темплата – триэтиламина (ТЕА). Молярное соотношение геля составляло: x ТЕА:0,6 SiO<sub>2</sub>:1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:50 H<sub>2</sub>O, где x = 2–4.

Полученные образцы были изучены методами рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбцией/десорбцией N<sub>2</sub>, сканирующей электронной микроскопией, инфракрасной (ИК) спектроскопией с использованием CD<sub>3</sub>CN в качестве молекулы-зонда.

Согласно результатам РФА, во всех полученных образцах образовалась фаза СНА. Установлено, что синтезированные материалы имели близкую удельную площадь поверхности по БЭТ (726–784 м<sup>2</sup>/г), но обладали различной микро-мезопористой структурой ( $V_{\text{мезо}}/V_{\text{общ}} = 0,11–0,52$ ). Из результатов ИК спектроскопии адсорбированного CD<sub>3</sub>CN видно, что во всех образцах SAPO-34 количество Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) превосходит количество Бренстедовских кислотных центров (БКЦ). При этом максимальное количество ЛКЦ и БКЦ содержит образец, полученный с добавлением 3ТЕА, минимальное количество БКЦ – с добавлением 2ТЕА.

Тандемную реакцию гидрирования CO<sub>2</sub> проводили в проточном реакторе в диапазоне температур 200–400 °С, давлении 50 атм, мольном отношении H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 3:1. В качестве металл-оксидной составляющей использовался катализатор Cu-Zn/SiO<sub>2</sub>, массовое соотношение Cu-Zn/SiO<sub>2</sub>:SAPO-34 = 1:1, суммарная масса загруженного катализатора = 300 мг.

В ходе каталитических испытаний было изучено влияние температуры на конверсию CO<sub>2</sub>, определена селективность по метанолу, СО и низшим олефинам для различных композиций катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007).



**Пассивация никеля на катализаторах крекинга****Шакиров И.И.**

Аспирант, 4 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [sammy-power96@yandex.ru](mailto:sammy-power96@yandex.ru)

Вовлечение остаточного нефтяного сырья в процесс каталитического крекинга (КК) является важнейшей задачей нефтеперерабатывающей промышленности. Тяжелые нефтяные остатки характеризуются высоким содержанием металлов, которые в процессе крекинга такого сырья накапливаются на катализаторах и дезактивируют их. Никель, являющийся главным отравляющим агентом катализаторов крекинга, катализирует реакции дегидрирования, что приводит к повышенному коксообразованию, снижению выхода светлых фракций и увеличению образования водорода в системе [1].

В нашей работе исследуется один из возможных подходов по борьбе с негативным действием никеля – пассивация никеля на катализаторах крекинга. Была проведена частичная реактивация катализаторов крекинга, содержащих Ni в количестве 0.3 масс. %, путем пассивации никеля борсодержащими соединениями [2]. Катализаторы после дезактивации никелем и пассивации никеля были изучены термопрограммируемой десорбцией аммиака, рентгенофазовым анализом, низкотемпературной адсорбцией–десорбцией азота, температурно-программируемым восстановлением водорода. Установлено, что полученный борсодержащий пассиватор снижает дегидрирующую активность никеля в условиях каталитического крекинга. Показано, что нанесение борсодержащего пассиватора в количестве до 2000 ppm улучшает характеристики каталитического крекинга: увеличение выхода бензина и C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> газов до 3.1 и 1.2 масс. %, уменьшение выходов водорода и кокса до 0.9 масс. % и 0.07 масс. %, соответственно, уменьшение доли олефинов в крекинг-газе, снижение выхода сухого газа до 0.2 масс. %.

Таблица 1. Характеристики процесса каталитического крекинга гидроочищенного газойля в присутствии равновесного катализатора, дезактивированного 3000 ppm Ni катализатора и катализатора после пассивации

Катализатор	Равновесный	После дезактивации 3000 ppm Ni	После пассивации
Выходы продуктов крекинга, масс. %:			
Бензин (нк-216 °С)	52.5	46.3	49.4
Легкий каталитический газойль (216-350 °С)	15.7	17.1	16.6
Кокс	4.2	6.7	5.8
Водород	0.06	0.33	0.26
Сухой газ	2.1	2.8	2.6
Пропан-пропиленовая фракция	6.4	5.8	6.2
Бутан-бутиленовая фракция	11.9	10.5	11.3
Конверсия, %	89.0	90.2	91.9
Олефины C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> /насыщенные C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.46	1.95	1.76

**Литература**

1. Adanenche D.E., Aliyu A, Atta A.Y., X., El-Yakubu B.J. Residue fluid catalytic cracking: A review on the mitigation strategies of metal poisoning of RFCC catalyst using metal passivators/traps// Fuel. 2023. Vol. 343. P. 1–24.
2. Пат. РФ 2794336 С1 (опубл. 2023). Способ пассивации тяжелых металлов на катализаторах крекинга борсодержащими соединениями.



## Разработка гетерогенных родиевых катализаторов гидроформилирования на основе полиуретановых носителей

Шашкин Г.Д., Ненашева М.В., Горбунов Д.Н.

Аспирант, 1 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [grigori.shashkin@chemistry.msu.ru](mailto:grigori.shashkin@chemistry.msu.ru)

Ранее были обнаружены активность и стабильность жидкой фазы Rh/триэтанолламин при многократном использовании в реакции гидроформилирования-гидрирования в условиях двухфазного катализа [1]. В данной работе из фазы Rh/триэтанолламин и 1,6-гександиизоцианата впервые была получена серия бесфосфорных полиуретановых катализаторов гидроформилирования PU-X, где X – относительное количество фазы Rh/триэтанолламин, использованной для синтеза (Рис. 1. А). Все образцы проявили активность в модельной реакции ГФ гексена-1, при этом выходы альдегидов коррелировали с содержанием Rh в катализаторе (Рис. 1. Б).

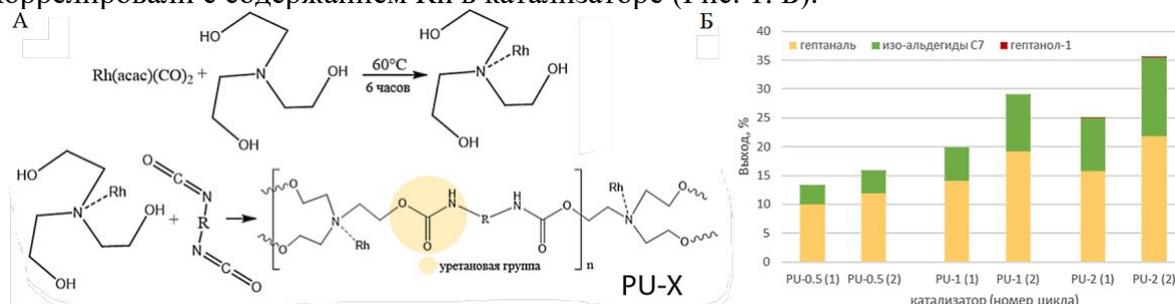


Рисунок 1. (А) Схема синтеза катализаторов PU-X. R = —(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>—;

(Б) Гидроформилирование гексена-1 на катализаторах PU-X. Условия: 100 °С, 5 МПа, СО:Н<sub>2</sub> (1:1), 3 ч, гексен-1 0.3 мл, растворитель толуол 2.7 мл, PU-1 150 мг

Варьирование соотношения количества фазы Rh/триэтанолламин и диизоцианата приводило к образованию катализаторов с различным содержанием Rh (Таблица 1).

Таблица 1. Массовое содержание Rh в катализаторах PU-0.5, PU-1 и PU-2 (ИСП-АЭС)

Образец	PU-0.5	PU-1	PU-2
Rh масс. %	0.0353	0.0631	0.1118

PU-1 был охарактеризован методами ИК, элементного анализа, низкотемпературной сорбции-десорбции азота, СЭМ, ПЭМ с элементным картированием EDS, ТГА. Полученные данные указывают на успешное формирование полиуретановой структуры со сравнительно небольшой S<sub>вент</sub> (22 м<sup>2</sup>/г) и достаточно равномерное распределение атомов Rh в ней. PU-1 использовали в пяти последовательных реакциях ГФ, при этом значительного снижения выходов альдегидов не наблюдалось, а массовое содержание родия снизилось до 0.057 %, что свидетельствует о достаточно высокой стабильности катализатора. Показана возможность использования PU-1 для ГФ интернальных и ароматических ненасыщенных субстратов. При использовании PU-1 единственными образующимися из гексена-1 оксигенатами при выбранных условиях были альдегиды, а в случае с PU-2 наблюдалось также гидрирование гептанала. При увеличении времени реакции (до 27 ч) и массы катализатора (до 500 мг) спирты C7 удалось получить с выходом более 50 %, то есть полученный катализатор был активен в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования.

Исследование выполнено в рамках государственного задания №121031300092-6 «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

### Литература

1. Nenasheva M., Gorbunov D., Karasaeva M., Maximov A., Karakhanov E. Non-phosphorus recyclable Rh/triethanolamine catalytic system for tandem hydroformylation/hydrogenation and hydroaminomethylation of olefins under biphasic conditions. // Mol. Catal. 2021. V. 516. 112010.



## ПОДСЕКЦИЯ

# КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

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)*

Марочкин Илья Иванович, *к.х.н., с.н.с. (секретарь)*

Пазюк Елена Александровна, *д.ф.-м.н., проф.*

Столяров Андрей Владиславович, *д.ф.-м.н., зав. каф. лазерной химии*

Курамшина Гульнара Маратовна, *д.х.н., в.н.с.*

Ларин Александр Владимирович, *д.х.н., в.н.с.*

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.*

Поляков Игорь Вадимович, *к.ф.-м.н., с.н.с.*





## Строение и конформационный анализ галогенангидридов циклопропанкарбоновой кислоты в основном и низших возбужденных электронных состояниях

Акимов Г.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

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

В работе представлены результаты теоретического исследования молекул фторангидрида и хлорангидрида циклопропанкарбоновой кислоты в основном  $S_0$  и первых возбужденных триплетном ( $T_1$ ) и синглетном ( $S_1$ ) электронных состояниях.

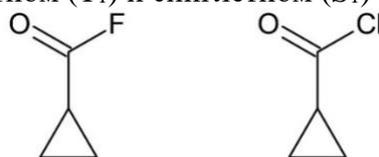


Рис. 1. Структурные формулы фтор- и хлорангидрида циклопропанкарбоновой кислоты

Квантовохимическим методом MP2/cc-pVTZ показано, что в  $S_0$  состоянии исследуемые молекулы существуют в виде *цис*- и *транс*-конформеров, обладающих плоскостью симметрии, что согласуется с экспериментальными данными [1–6]. Рассчитаны равновесные геометрические параметры конформеров, их относительные энергии, а также барьеры внутреннего вращения. Построены потенциальные функции внутреннего вращения. Рассчитаны энергии переходов в низкочастотной области колебательного спектра. Особое внимание уделено решению ангармонической колебательной задачи для внутреннего вращения и неплоского антисимметричного колебания СХО–группы ( $X=F, Cl$ ) в одномерном (1D) и двумерном (2D) приближениях вариационным методом. Изучена возможность кинематической взаимосвязи этих движений.

В возбужденных электронных состояниях молекулы рассчитывали методом CASPT2(6e,5MO)/cc-pVTZ. Полученные электронные волновые функции существенно одноконфигурационны. В результате электронного возбуждения фрагмент ССХО ( $X=F, Cl$ ) пирамидализуется (угол выхода связи СХ из плоскости ССО составляет от  $39^\circ$  до  $45^\circ$ ) и поворачивается относительно циклопропильного кольца. В  $T_1$  и  $S_1$  состояниях обе молекулы существуют в виде трех пар энантиомеров. Получены барьеры и потенциальные функции внутреннего вращения, решены ангармонические колебательные одномерные и двумерная задачи для внутреннего вращения и инверсионного колебания, оценены вертикальные и адиабатические энергии переходов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №22–23–00463.

### Литература

1. Durig J.R., Bist H.D., Little T.S. Conformational barriers to internal rotation and vibrational assignment of cyclopropylcarbonyl fluoride // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77, № 10. P. 4884–4894.
2. Durig J.R. et al. Vibrational and conformational studies of cyclopropylcarbonyl chloride // J. Mol. Struct. 1983. Vol. 99, № 3–4. P. 217–233.
3. Durig J.R., Wang A.-Y., Little T.S. Far-infrared spectrum, barriers to internal rotation, structural parameters, and vibrational assignment of cyclopropylcarbonyl fluoride // J. Mol. Struct. 1991. Vol. 244. P. 117–137.
4. Durig J.R., Wang A., Little T.S. Conformational stability, barrier to internal rotation, structural parameters, ab initio calculations, and vibrational assignment of cyclopropylcarbonyl chloride // J. Mol. Struct. 1992. Vol. 269, № 3–4. P. 285–308.
5. Durig J.R. et al. Conformational studies of cyclopropylcarbonyl fluoride from temperature dependent FT-IR spectra of xenon solutions // Chem. Phys. 1996. Vol. 213, № 1–3. P. 165–179.
6. Durig J.R. et al. Conformational studies of cyclopropylcarbonyl chloride from temperature-dependent FT-IR spectra of xenon solutions // J. Mol. Struct. 1997. Vol. 407, № 1. P. 11–26.





## Можно ли доверять изодесмическим реакциям и выводам, сделанным на их основе?

Антаньязов М.Р.<sup>1</sup>, Мезенцев И.А.<sup>2,3</sup>, Медведев М.Г.<sup>3</sup>

Студент, 2 курс специалитета

<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,  
Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

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

Изодесмические реакции – давно известный тип реакций, широко используемый для количественной оценки различных показателей. Активное использование этого подхода связано с компенсацией ошибок, так как в изодесмических реакциях количество связей каждого типа сохраняется [4]. Таким образом, при составлении реакций подбирают максимально похожие продукты и реагенты, чтобы изменение в энергии, происходящее в ходе реакции, соответствовало интересующему эффекту. Выводы, сделанные на основе этого метода, имеют большое значение для разных областей химии [1–3]. В этой работе при помощи методов квантовой химии мы показываем, что недостаточно подбирать продукты с похожим порядком связи, а необходимо учитывать конформационные предпочтения молекул и внутримолекулярные взаимодействия, иначе получаемые результаты могут быть некорректными.

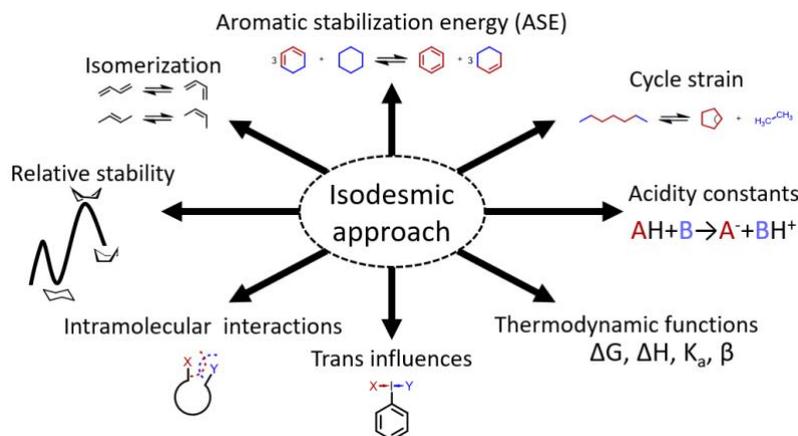


Рис. 1. Области, эффекты и величины, для количественного определения которых используются изодесмические реакции

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт», <http://ckp.nrcki.ru/>.

### Литература

1. Jia G. Our Journey to the Chemistry of Metallabenzynes // *Organometallics*. 2013. № 23 (32). С. 6852–6866.
2. Li Q. [и др.]. Building Strain with Large Macrocycles and Using It To Tune the Thermal Half-Lives of Hydrazone Photochromes // *Journal of the American Chemical Society*. 2018. № 37 (140). С. 11829–11835.
3. Ochiai M. [и др.]. *trans* Influences on Hypervalent Bonding of Aryl  $\lambda^3$ -Iodanes: Their Stabilities and Isodesmic Reactions of Benziodoxolones and Benziodazolones // *Angewandte Chemie*. 2006. № 48 (118). С. 8383–8386.
4. Ponomarev D. A., Takhistov V. V. What are Isodesmic Reactions? // *Journal of Chemical Education*. 1997. № 2 (74). С. 201.





## КР-спектроскопия и квантово-химический расчет 1,3,5-трифенилформазана, адсорбированного на металлических поверхностях

Арсентьев С.С.<sup>1,2</sup>, Беляев С.Н.<sup>2,3</sup>, Белов Д.В.<sup>2,3</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, физический факультет, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Институт прикладной физики РАН им. А.В. Гапонова-Грехова, Нижний Новгород, Россия

<sup>3</sup>Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: [underslim1@gmail.com](mailto:underslim1@gmail.com)

С целью получения устойчивых к биокоррозии тонких защитных покрытий металлов нами предложен метод формирования защитной пленки «*in situ*». Предшественниками являлись соли тетразолия. Восстановление катионов тетразолия происходит до устойчивых продуктов – формазанов, прочно адсорбированных на поверхности металлов. Сплошная пленка формазанов формируется на металлических поверхностях за счет восстановления катионов тетразолия в приповерхностных слоях.

В данной работе предложен оригинальный способ формирования защитных покрытий на основе 1,3,5-трифенилформазана (ТРФ) на поверхности металлов (магний, алюминий, цинк, олово, свинец и др.), полученных путем восстановления хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия (ТТС), адсорбированного на поверхности металлов из водного раствора.

Для идентификации продукта восстановления ТТС, образовавшегося на поверхности металла в виде тонкой пленки, были записаны их КР-спектры. Для сравнительной оценки результатов было выполнено квантово-химическое DFT-моделирование процесса образования ТРФ. В расчетах использовался функционал B3LYP и базисный набор cc-pVTZ. Сравнительный анализ (рис.1) показывает высокую сходимость теоретических и экспериментальных данных.

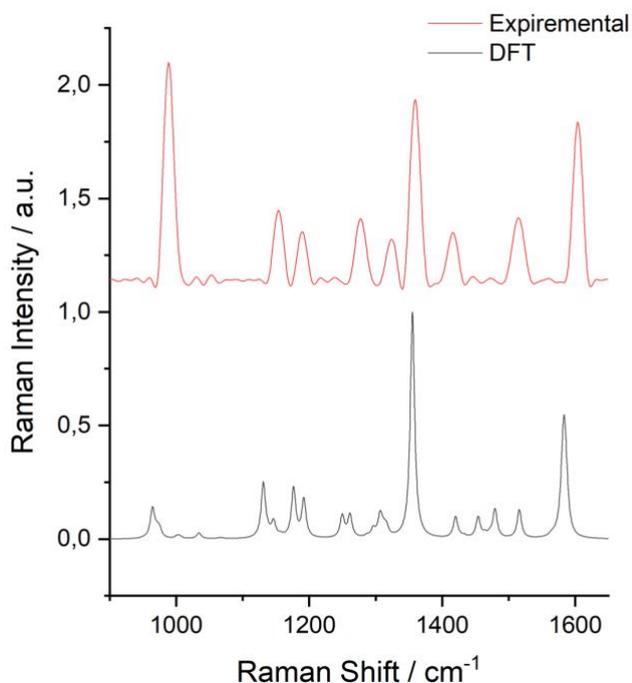


Рис. 1. КР-спектры ТРФ, адсорбированного на поверхности магния

При поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.





## Моделирование ферментативной активности бутирилхолинэстеразы с измененной каталитической триадой: появление гидролазной активности

*Блинова А.Р., Григоренко Б.Л.*

*Аспирант, 1 год обучения*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [lady.buka-zluka2016@yandex.ru](mailto:lady.buka-zluka2016@yandex.ru)*

Холинэстеразы, а в особенности ацетилхолинэстераза, представляют собой ключевые ферменты холинергической системы. Их необратимое ингибирование фосфорорганическими соединениями (ФО) вызывает холинергический криз, сопровождающийся периферическим параличом и дыхательной недостаточностью. Несмотря на десятилетия исследований, эффективность как профилактики, так и лечения отравления ФО остается неудовлетворительной. На роль нового терапевтического средства были предложены белки, способные катализировать распад ФО или стехиометрически их связывать. В начале 90-х было выдвинуто предположение, что человеческая бутирилхолинэстераза (BChE) может быть трансформирована в гидролазу ФО, если модифицировать ее таким образом, чтобы молекулы воды, присутствующие в ее активном центре, могли атаковать атом фосфора аддукта, который получается при реакции между серином из каталитической триады фермента и ФО. Мутанты BChE, которые обладали бы высокой ФО гидролазной активностью, однако, до сих пор неизвестны. В нашей работе мы предлагаем подобный мутант и характеризуем его с помощью методов молекулярного моделирования и квантовой химии.

В качестве модельного ФО использовали экотиофат, препарат от глаукомы, обладающий такой же P-S связанной уходящей группой, что и боевые отравляющие вещества V-агенты. Предложенный мутант BChE Glu325Gly/Asn322Glu является результатом модификации первоначальной каталитической триады Ser198-His438-Glu325 с целью изменить угол наклона плоскости кольца гистидина и экспансировать его для молекулы воды активного центра.

Молекулярно-динамическое моделирование с силовым полем CHARMM36 показывает, что новая каталитическая триада не менее устойчива, чем нативная. 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) были построены профили энергии Гиббса реакции нативной и мутантной BChE с экотиофатом. Одинаковый двухстадийный механизм, а также сходные значения энергетических барьеров отдельных стадий для двух белков позволяют утверждать, что предложенная каталитическая триада не только стабильна, но и каталитически активна. Таким образом, возможен дальнейший поиск мутантов BChE с заменами аминокислот каталитической триады.

Для мутантной BChE был также построен профиль энергии Гиббса реакции гидролиза аддукта, полученного при взаимодействии с экотиофатом. Предложенный механизм включает две стадии, величины соответствующих энергетических барьеров составляют 14 и 3.5 ккал/моль, а энергии стабилизации интермедиата и продукта – 8 и 6.5 ккал/моль. Полученные энергетические характеристики не выходят за пределы ожидаемых для ферментативной реакции, а значит, предложенный мутант BChE может служить в качестве ФО гидролазы.

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-13-00011).*





**Модификация метода МКССП для решения уравнения Паули  
в сильных магнитных полях**

**Бодунов А.А.,**

*Аспирант, 3 год обучения*

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

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

Теоретическое исследование спектров астрофизических объектов на сегодняшний день является основным способом изучения их строения, эволюции и протекающих в них процессах. Качественно отличающимися от привычных нам в повседневной жизни объектов являются, исследуемые в данной работе, белые карлики и нейтронные звезды. Знание о химическом составе звезды является важным для понимания устройства её жизненного цикла. В литературе описан анализ качественного химического состава белых карликов [1].

В данный момент единственным способом изучения таких объектов является компьютерное моделирование. Подход, используемый в опубликованных работах основывается на применении вариационного метода для решения многоэлектронного уравнения Паули [2]. В настоящий момент опубликованы результаты применения данного подхода для некоторых однореференсных методов [3]. Существенным недостатком такого подхода является принципиальная невозможность количественного описания возбужденных состояний. Настоящая работа является продолжением исследования моделирования электронной структуры атомов второго периода в сильных магнитных полях. Нами были предложены различные способы расчета электронной структуры в варианте методов UHF, UMP2, полного КВ и метода МКССП в рамках аналогичного формализма.

В настоящей работе рассматриваются технические детали реализации данных алгоритмов. Существенными модификациями стандартных квантово-химических алгоритмов являются использование комплексных матриц, а также орбитально неограниченных вариантов данных методов. Рассмотрена модификация стандартного метода UHF для эрмитовых матриц в варианте метода Рутана-Холла, а также с использованием унитарных преобразование матриц плотности а также молекулярных орбиталей. Описана модификация метода МКССП, также подразумевающая неограниченный вариант, а также использующая комплексные матрицы.

**Литература**

1. Kepler S. O., Koester D., Ourique G. A white dwarf with an oxygen atmosphere // Science. 2016. Vol. 352. P. 67-69.
2. 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.
3. 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.



## Теоретическое исследование факторов, влияющих на параметр магнитной анизотропии в комплексах шестикоординированного Co(II)

Галкина А.С.

Студент, 2 курс магистратуры  
Южный федеральный университет,  
химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия  
E-mail: [algal@sfedu.ru](mailto:algal@sfedu.ru)

Использование современных ферромагнитных материалов для получения устройств для сверхплотного хранения и обработки информации ограничено из-за явления суперпарамагнетизма. Решение данной проблемы может быть найдено в применении мономолекулярных магнитов – материалов, которые проявляют магнитные свойства на уровне одной молекулы, что обусловлено наличием у них барьера перемагничивания ( $U_{эф}$ ), пропорционально зависящего от параметра магнитной анизотропии ( $D$ ), знак которого должен быть отрицательным [1].

С целью исследования влияния природы лигандов на параметр магнитной анизотропии комплексов Co(II) нами были проведены квантово-химическое моделирование структуры и расчет параметра магнитной анизотропии для ряда комплексных соединений Co(II) на основе 4,6-дифенилпиримидилгидразона диацетила (L) с общей формулой  $[Co^{II}LX_2]$  ( $X = NCS^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) (типа 1) и с общей формулой  $[Co^{II}LY_2] 2BF_4$  ( $Y = H_2O$ ,  $Py$ ) (типа 2) (рис. 1). Моделирование структуры проводилось с использованием метода DFT (функционал PBE0 в базисе 6-311G(d)), расчет параметра  $D$  проводился в рамках метода CASSCF (DKH, def2-TZVP).

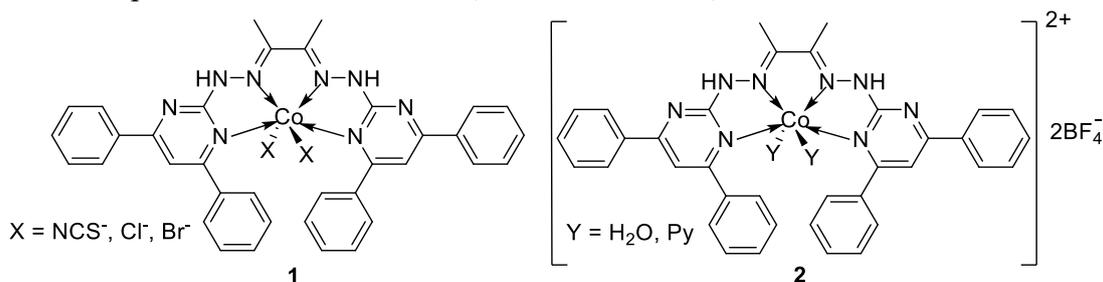


Рис. 1. Схемы строения комплексов типа 1 и 2

В таблице 1 представлены результаты расчетов  $D$ , а также результаты сравнения степеней выраженности октаэдрической (OC-6) и тригонально-призматической (TPR-6) геометрий координационного узла, рассчитанных методом Continuous Shape Measures в программе Shape 2.1. Из приведенных данных видно, что для всех комплексов Co(II) ожидается реализация легкой оси намагничивания ( $D < 0$ ), причем, в основном, значение  $D$  тем отрицательнее, чем меньше вклад октаэдрической координации в геометрию координационного узла (т.е. чем больше OC-6).

Таблица 1. Результаты квантово-химических расчетов значений  $D$  и анализа геометрии

X/Y	$D$ , см <sup>-1</sup>	OC-6	TPR-6
$Cl^-$	-124.0	8.552	7.437
$Br^-$	-116.4	8.285	8.221
$NCS^-$	-99.4	7.452	7.127
$Py$	-51.6	7.028	6.143
$H_2O$	-40.1	10.833	2.612

Полученные результаты также указывают на то, что наилучшие свойства мономолекулярных магнитов ожидаются от комплексов, содержащих в качестве солигандов анионы  $Cl^-$  и  $Br^-$ .

### Литература

- Новиков В.В., Нелюбина Ю.В. Современные физические методы для молекулярного дизайна мономолекулярных магнитов // Успехи химии. 2021. Т. 90. С. 1330-1358.



**Анализ экспериментальных и вариационных энергий колебательно-вращательных состояний второй полиады  $D_2^{16}O$  методом эффективных колебательно-вращательных гамильтонианов уотсоновского типа**  
**Добролюбов Е.О.<sup>1</sup>, Мануйлов В.М.<sup>2</sup>, Краснощекhov С.В.<sup>1</sup>**

*Аспирант, 2 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,  
механико-математический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [dobroljubov@phys.chem.msu.ru](mailto:dobroljubov@phys.chem.msu.ru)*

Анализ и интерпретация инфракрасных (ИК) спектров поглощения изотопических модификаций воды актуальны в связи с ведущимися исследованиями состояния атмосферы Земли и изучения экзопланет. Стандартным инструментом анализа колебательно-вращательных спектров высокого разрешения является метод эффективных гамильтонианов (ЭГ) уотсоновского типа, которые способны описывать как изолированные колебательные состояния, так и группы (полиады) взаимодействующих состояний путём добавления соответствующих резонансных операторов. Среди основных преимуществ ЭГ необходимо выделить значительное сокращение числа параметров, определяющих энергии колебательно-вращательных состояний и вклады в их волновые функции по сравнению с выраженным в нормальных координатах полным колебательно-вращательным гамильтонианом Уотсона. Другой положительной особенностью ЭГ по сравнению с глобальными вариационными методами является корректность процедуры отнесения квантовых чисел.

Однако, проявление сильных эффектов нежёсткости оказывается критическим для высоко возбуждённых колебательно-вращательных состояний и требует включения в эффективную модель параметров резонансного взаимодействия и центробежного искажения высоких порядков, которые часто оказываются сильно скоррелированными или неустойчивыми к набору экспериментальных энергий, использованных при подгонке. В этом случае часть параметров может быть определена неэмпирически и зафиксирована.

Последнее исследование методом ЭГ второй полиады изотополога  $D_2^{16}O$  было выполнено в 1981 году [1]. С тех пор были опубликованы новые экспериментальные данные [2], а также вариационные списки линий [3], основанные на высокоточной полуэмпирической поверхности потенциальной энергии. В данной работе новые литературные данные были проанализированы при помощи метода ЭГ. Полученные в рамках колебательно-вращательной теории возмущений Ван-Флека неэмпирические значения эффективных параметров были второй полиады  $D_2^{16}O$ , включая параметры резонансных взаимодействий, были уточнены с помощью расширенного набора новых экспериментальных данных.

### Литература

1. N. Papineau, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret. The  $2\nu_2$ ,  $\nu_1$  and  $\nu_3$  Bands of  $D_2^{16}O$ . The Ground State (000) and the Triad of Interacting States  $\{(020), (100), (001)\}$  // Journal of Molecular Spectroscopy, Vol. 87, p. 219–232, 1981.
2. S.N. Mikhailenko, G.Ch. Mellau, E.N. Starikova, S.A. Tashkun, V.I.G. Tyuterev. Analysis of the first triad of interacting state (020), (100), and (001) of  $D_2^{16}O$  from hot emission spectra // Journal of Molecular Spectroscopy, Vol. 233, p. 32–59, 2005.
3. S.V. Shirin, N.F. Zobov, O.L. Polyansky. Theoretical line list of  $D_2^{16}O$  up to 16,000  $cm^{-1}$  with an accuracy close to experimental // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. 109, p. 549–558, 2008.





**Неэмпирический расчет эффективных вращательных гамильтонианов центробежного искажения с учетом октичных постоянных на основе операторной теории возмущений для молекул орторомбической и моноклинной симметрии**

**Ефремов И.М.<sup>1,2</sup>, Миллионщиков Д.В.<sup>3</sup>, Краснощекоев С.В.<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 биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Механико-Математический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [ilia.efremov@chemistry.msu.ru](mailto:ilia.efremov@chemistry.msu.ru)*

Традиционный подход к расшифровке колебательно-вращательных спектров молекул высокого разрешения основан на подгонке параметров эффективных вращательных гамильтонианов. Параметры указанных эффективных гамильтонианов обычно определяются путем подгонки методом наименьших квадратов. Как известно из работ Уотсона [1-4], число независимых, физически значимых констант известно на основе соображений симметрии. Их вид можно определить, используя серию унитарных вращательных преобразований для удаления зависимости между определяемыми параметрами. Так называемые A- и S-редукции с учетом секстичных членов могут быть реализованы аналитически и чаще всего используются при интерпретации молекулярных спектров симметричных и асимметричных волчков. Как отмечал Уотсон, группы более низкой симметрии ( $C_s$ ,  $C_i$  и др.) могут быть сведены к стандартному орторомбическому типу ( $C_{2v}$ ,  $D_{2h}$ ) дополнительным вращательным унитарным преобразованием, но его форма обычно не рассматривается в явном виде [3].

Ab initio решение прямой колебательно-вращательной задачи с гамильтонианом Уотсона может быть осуществлено с помощью аналитической реализацией операторной теории возмущений [3]. Этот подход может быть эффективно реализован численно-аналитически с использованием нормального упорядочения лестничных операторов углового момента ( $J_z$ ,  $J_+$ ,  $J_-$ ) для расчета вращательных коммутаторов [5]. После серии колебательных унитарных преобразований полученный эффективный гамильтониан можно привести к окончательному виду дополнительными вращательными унитарными преобразованиями. Приведены численные примеры, демонстрирующие эффективность данного подхода для молекул орторомбического типа симметрии. Впервые получен явный вид генераторов контактных преобразований, необходимых для расчета постоянных центробежного искажения молекулярных систем моноклинного типа симметрии ( $C_s$  и др.).

### Литература

1. Watson J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules // The Journal of Chemical Physics. 1967. Vol. 46. №. 5. P. 1935-1949.
2. Watson J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules. III. Sextic coefficients // The Journal of Chemical Physics. 1968. Vol. 48. №. 10. P. 4517-4524.
3. Watson J.K.G., Durig J.R. Vibrational spectra and structure. Amsterdam: Elsevier. 1977. Vol. 6. P. 1-89.
4. Watson J.K.G. Calculated octic centrifugal distortion coefficients of non-linear molecules // Journal of Molecular Structure. 2006. Vol. 795. №. 1-3. P. 263-270.
5. Chang X. et al. Normal ordering of the angular momentum cylindrical ladder operators and their products with Wigner  $D^{1_0,\epsilon}$  functions // The Journal of Chemical Physics. 2023. Vol. 158. №. 10. P. 104802.





## Эксперимент, квантово-химическое моделирование TDDFT-спектров и анализ орбиталей, участвующих в электронных переходах, 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>1,2</sup>, Емельянова Н.С.<sup>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: zagaynova\_evg@mail.ru

Исследование новых серосодержащих нитрозильных комплексов железа открывает перспективы создания NO-доноров с заданными биологическими свойствами [1]. УФ-спектры поглощения  $8 \cdot 10^{-5}$  М комплекса состава  $[\text{Fe}_2(\text{SC}_2\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{NO})_4]$  регистрировали в диапазоне 250-750 нм через определенные интервалы времени при 23 °С на UV-Vis Спектрофотометре Agilent Cary 60 в течение 25 часов. По полученному спектру можно сделать вывод, что исследуемое соединение трансформируется в растворе ДМСО. Это представляет интерес для изучения NO-донорной активности и природы образующихся продуктов.

Чтобы более детально понять происходящие в растворе ДМСО процессы, были проведены квантово-химическое моделирование TDDFT-спектров и анализ орбиталей, участвующих в электронных переходах. Было показано, что на теоретическом УФ-спектре (рис. 1) самая интенсивная полоса поглощения наблюдается при длине волны 385.24 нм, которая хорошо совпадает с экспериментальным значением  $\sim 380$  нм. Согласно TDDFT расчету, она соответствует переходу  $\pi(\text{Fe}(\text{NO})_2) \rightarrow d_z^2(\text{Fe}) + p(\text{S})$ : данный электронный переход затрагивает Fe-NO-фрагменты, и ее исчезновение в спектре означает исчезновение этой связи, то есть NO-донирование.

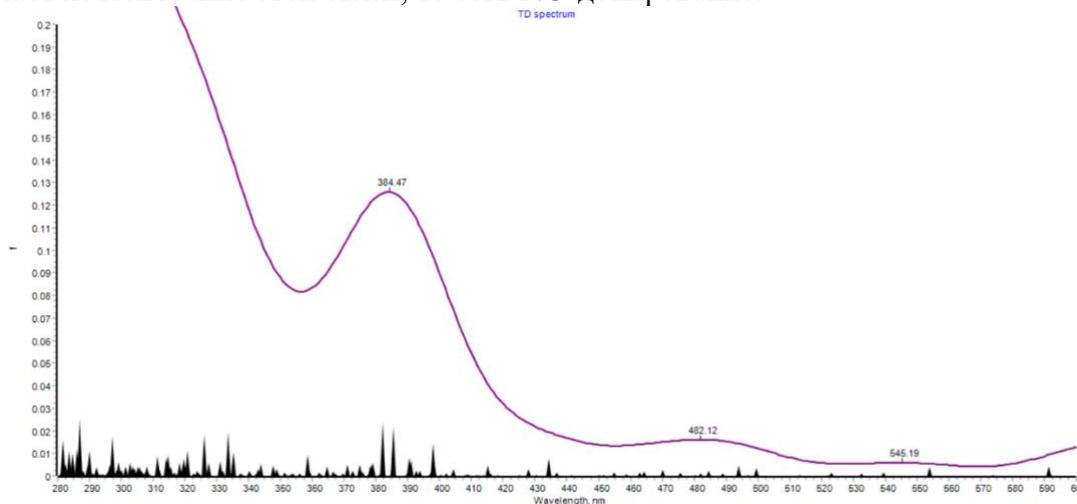


Рис. 1. Теоретический УФ-спектр исследуемого комплекса в растворе DMSO

Был рассмотрен переход  $\pi(\text{Fe}-\mu\text{-SCN}) \rightarrow \pi^*(\text{Ph})$ , который наблюдается при длине волны 493.83 нм на теоретическом спектре: он свидетельствует о разрыве связей Fe-S и Fe-N с  $\mu\text{-SCN}$  мостиком. Также были рассмотрены другие имеющиеся полосы поглощения и соответствующие им переходы.

Таким образом, из анализа спектров был сделан вывод, что в растворе ДМСО протекают 2 процесса распада комплекса – отрыв NO-лиганда и разрушение биядерной структуры. Благодаря полученным результатам была смоделирована энергетическая диаграмма распада исследуемого комплекса железа в растворе ДМСО, которая дала полное понимание всех происходящих трансформаций соединения.

Работа выполнена по теме государственного задания (Рег.№ 124020500019-2).

### Литература

1. G.V. Richter-Addo, P. Legzdins, *Metal Nitrosyls*, Oxford University Press, Oxford, 1992.





## Предсказание фотофизических свойств элементоорганических соединений с помощью алгоритмов машинного обучения

Ильин Е.А.<sup>1</sup>, Филатов В.Б.<sup>2,3</sup>, Колпинский С.В.<sup>1</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, факультет фундаментальной медицины, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский филиал представительства “СкайЛаб”, Москва, Россия

E-mail: [ilin.eg.2000@gmail.com](mailto:ilin.eg.2000@gmail.com)

В последнее время в химии сформировалась широкая область исследований – создание люминесцентных материалов. Чтобы понять, пригодна ли молекула в качестве люминофора, необходимо знать её фотофизические и фотодинамические свойства, такие как длина волны возбуждения, а также длина волны флуоресценции. На данный момент примеры использования машинного обучения показаны только для органических молекул, не содержащих атомов металла. Целью данной работы является создание модели, способной предсказывать фотодинамические свойства металлоорганических комплексов.

Для кодирования металлоорганических соединений использовалась комбинация кулоновской матрицы 12x12, описывающая координационное окружение большинства атомов металлов, Morgan FingerPrints, описывающих лигандное окружение и persistence Barcodes, описывающие топологию комплекса в целом. Помимо такой комбинации, хорошие результаты показал дескриптор SLATM.

Наилучшую предсказательную способность показал градиентный бустинг CatBoost, способный предсказывать фотодинамические свойства металлоорганических люминофоров с высокой точностью. На рисунке 1 представлены результирующие метрики, полученные для предсказания длины волны поглощения и эмиссии. В качестве сравнения приведены результаты квантово-химического моделирования длин волн поглощения в программном пакете Orca на уровне TD-DFT/PBE0-D3BJ/def2-tzvpd/CPCM(Acetonitrile).

В результате удалось создать модели классического машинного обучения, способные предсказывать фотодинамические свойства на уровне квантово-химического моделирования.

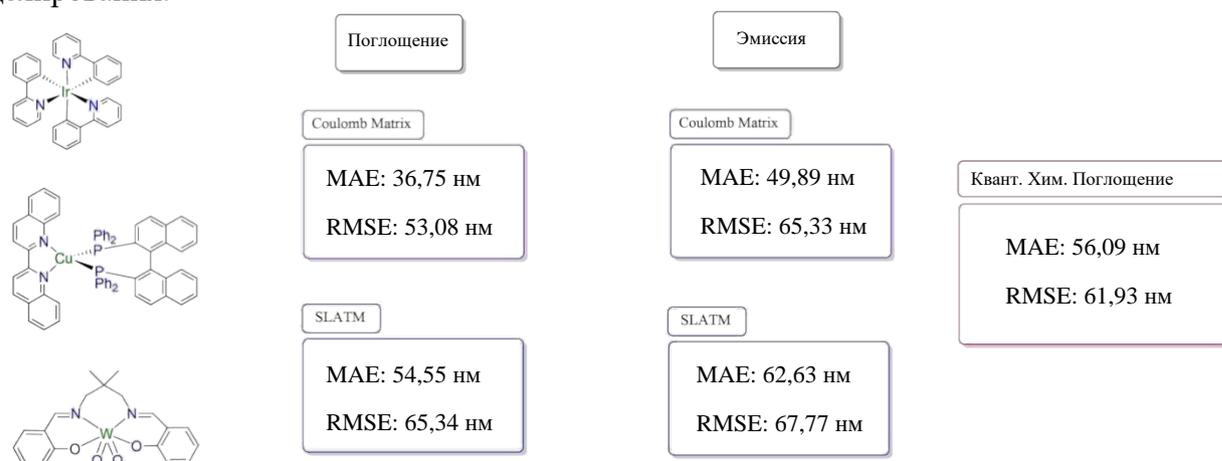


Рис. 1. Метрики предсказания фотофизических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда “Интеллект”.

## Грубозернистое моделирование ряда ПАВ типа $C_nE_m$ в двухфазной трёхкомпонентной системе вода-додекан

Кисслер Т.Ю.<sup>1</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

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

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

Возможность предсказания свойств систем, содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ), представляет собой актуальную задачу для многих сфер практической деятельности. Для изучения микроскопических процессов и прогнозирования свойств таких систем активно применяется метод молекулярной динамики [1]. Для уменьшения расчетного времени моделирование проводят с использованием грубозернистых силовых полей, в которых группа атомов описывается как единый силовой центр.

В данной работе были предложены грубозернистые модели для пяти ПАВ типа  $C_nE_m$  ( $C_4E_8$ ,  $C_7E_7$ ,  $C_{10}E_6$ ,  $C_{13}E_5$ ,  $C_{16}E_4$ ) в силовом поле Martini 3.0 [2] и разработана методика моделирования систем вода-додекан-ПАВ для последующего построения изотерм адсорбции. Для всех исследуемых ПАВ были получены значения межфазного натяжения в диапазоне задаваемой адсорбции от 0 до  $4.0 \text{ nm}^2$  (рис. 1а).

Было показано, что в процессе моделирования таких систем наблюдается ряд явлений, приводящих к затруднению построения изотермы адсорбции: переход молекул ПАВ в объемные фазы, искривление поверхности межфазной границы, а также образование мицеллярных агрегатов (рис. 1б). Распределение в системе и агрегация молекул ПАВ зависят от соотношения количества алкильных и этиленоксидных групп в структуре.

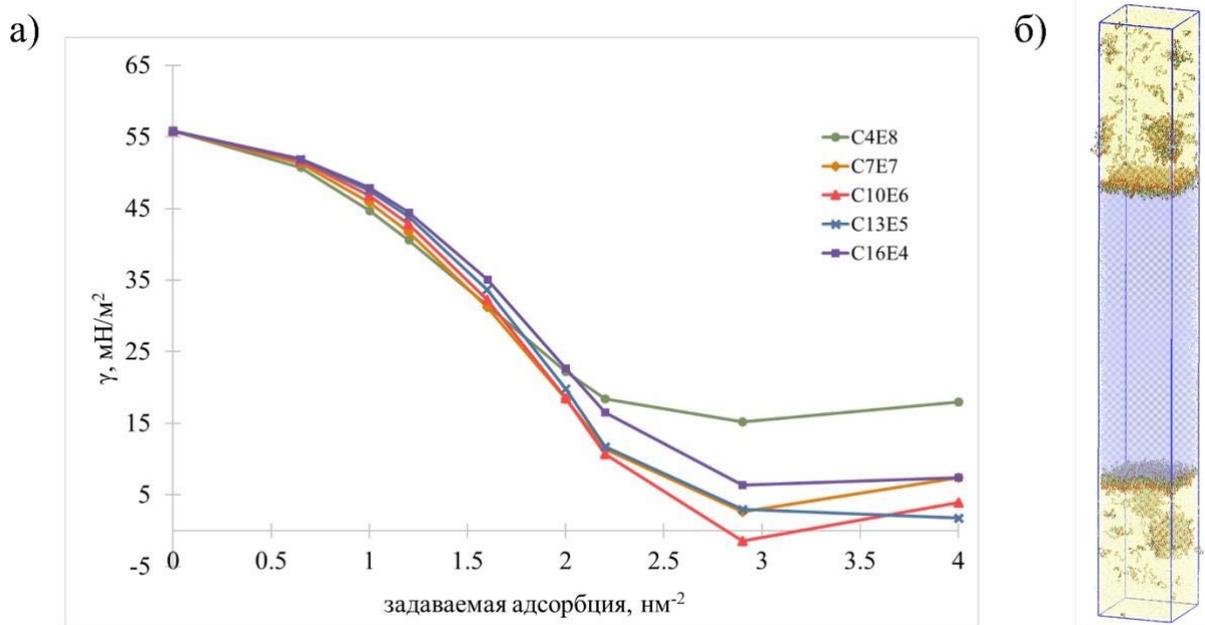


Рис. 1. а) полученные значения межфазного натяжения для моделируемых систем; б) вид системы вода-додекан- $C_{13}E_5$  при значении задаваемой адсорбции  $4.0 \text{ nm}^2$

### 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. Souza, P.C.T., et al. Martini 3: a general purpose force field for coarse-grained molecular dynamics // Nature Methods. 2021. Vol. 18. P. 382-388.

## Влияние фторирования на свойства тиофен-фениленовых со-олигомеров с аннелированным центральным фрагментом: исследование методом теории функционала плотности

Корчкова С.Н.<sup>1</sup>, Сосоров А.Ю.<sup>2</sup>

Студент, 3 курса бакалавриата

<sup>1</sup>МГУ им. М. В. Ломоносова, ФФФХИ, Москва, Россия

<sup>2</sup>МГУ им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

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

Органические светоизлучающие транзисторы являются новым типом оптоэлектронных устройств, объединяющих функционал органического светодиода и управляющего им транзистора. Для рабочего слоя этих устройств нужны органические полупроводники, сочетающие высокую подвижность зарядов с высоким квантовым выходом фотолуминесценции. Одним из перспективных классов таких материалов являются тиофен-фениленовые со-олигомеры, свойства которых можно изменять в широких пределах путём добавления различных заместителей.

В рамках настоящей работы с помощью метода теории функционала плотности (DFT) исследовано влияние перфторирования фенильных колец двух тиофен-фениленовых со-олигомеров с аннелированным центральным фрагментом, P-TTA-P и P-BTBT-P (Рис. 1), на равновесную геометрию, ширину оптической щели, силу осциллятора перехода между основным ( $S_0$ ) и первым возбуждённым ( $S_1$ ) синглетными уровнями этих молекул. Показано, что такое замещение уменьшает энергию граничных орбиталей (Рис. 2). Кроме того, оно делает молекулу P-TTA-P (Рис. 1 а, в) более планарной, в то время как для P-BTBT-P (Рис. 1 б, г) оно, напротив, приводит к увеличению торсионного угла между (перфтор)фенилами и аннелированным фрагментом. Соответственно, в первом случае значительно увеличивается делокализация высшей заполненной (ВЗМО, НОМО) и низшей свободной (НСМО, LUMO) орбиталей, что приводит к существенно большей поляризуемости, более узкой оптической щели, меньшей энергии связи экситона и большей силе осциллятора перехода  $S_0$ - $S_1$  P<sub>F</sub>-TTA-P<sub>F</sub> по сравнению с исходной молекулой. Напротив, в P<sub>F</sub>-BTBT-P<sub>F</sub> (Рис. 1 г) длина делокализации уменьшается для ВЗМО, что приводит к незначительному увеличению поляризуемости, незначительному сужению оптической щели, увеличению энергии связи экситона и уменьшению силы осциллятора перехода  $S_0$ - $S_1$ . Полученные результаты помогают установить связь между структурой и свойствами перспективных органических полупроводников.

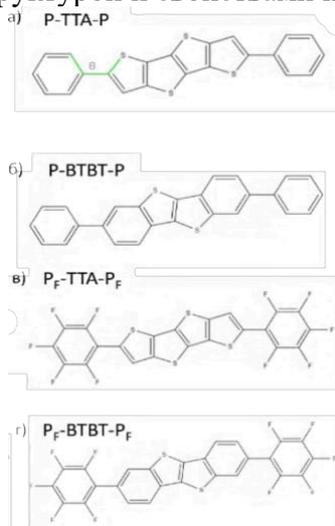


Рис. 1. Химическая структура исследуемых молекул.

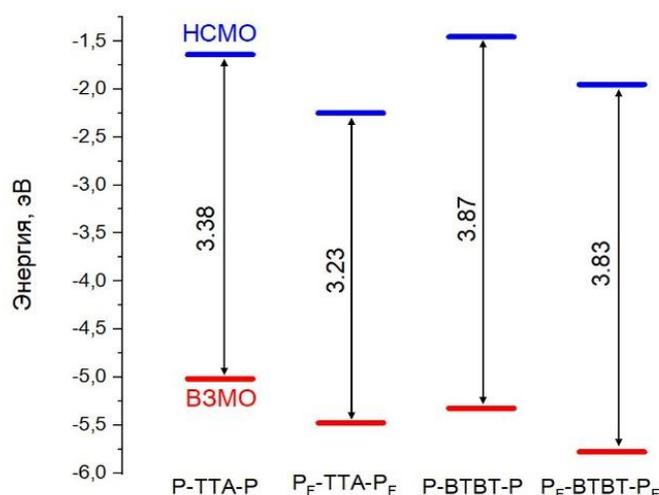


Рис. 2. Уровни энергии граничных орбиталей.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (FFSM-2022-0004).



## Молекулярное моделирование реакции фосфорилирования в активном центре протеинкиназы

Леонова М.С.<sup>1</sup>, Кривицкая А.В.<sup>2</sup>

Студент, 4 курс специалитета

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

<sup>2</sup>ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия

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

Фосфорилирование белков является центральным процессом регуляции и передачи сигналов в клетках. Протеинкиназы — это ферменты, катализирующие реакцию фосфорилирования остатков серина, треонина или тирозина. Среди человеческих киназ цАМФ-зависимая протеинкиназа (РКА) была охарактеризована первой, и с тех пор она также подвергалась наиболее тщательному анализу, став основой для всего семейства киназ. Зная принцип действия пути передачи сигнала цАМФ-РКА-К<sup>+</sup>, можно выявить причины когнитивных отклонений и нейродегенеративных заболеваний для обнаружения потенциальных терапевтических мишеней.

Реакции фосфорилирования, сопровождающиеся разрывом Р-О связи, могут протекать по двум типам механизма: диссоциативному и ассоциативному. При диссоциативном механизме разрыв Р-О связи предшествует образованию связи между фосфором и нуклеофилом, а при ассоциативном механизме нуклеофильная атака предшествует разрыву Р-О связи.

В связи с этим целью данной работы являлось определение типа механизма фосфорилирования серина субстрата SP20 в активном центре РКА. Для этого был проведен анализ геометрических и электронно-плотностных критериев геометрии, отвечающей состоянию фермент-субстратного комплекса. Кроме того, с помощью методов молекулярного моделирования был рассчитан профиль энергии Гиббса.

В данной работе были проведены расчеты молекулярной динамики с потенциалами комбинированного метода квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ): для анализа состояния фермент-субстратного комплекса – без добавления смещающего потенциала, для построения профиля энергии Гиббса – с добавлением смещающего потенциала методом зонтичной выборки. Квантовая подсистема включала в себя боковые цепи остатков Lys72, Asp166, Lys168, серина субстрата SP20 и 7 молекул воды, а также два катиона магния и их координационные сферы, представленные боковыми цепями остатков Asn171 и Asp184, фосфатными группами АТФ и 3 молекулами воды. Квантовая подсистема описывалась методом теории функционала плотности: функционал PBE0 с дисперсионной поправкой D3 и базис 6-31G\*\*, для описания катионов магния использовался псевдопотенциал LANL2DZ. Для описания ММ-подсистемы использовали силовое поле CHARMM. В качестве координаты реакции была выбрана разность между расстояниями разрывающейся связи (P-O<sub>ATP</sub>) и нуклеофильной атаки (P-O<sub>Ser</sub>):  $\Delta = d(P-O_{ATP}) - d(P-O_{Ser})$ .

Таким образом, для определения типа механизма были использованы геометрический критерий (среднее значение длины, разрываемой Р-О<sub>ATP</sub> связи) и лапласиан электронной плотности вдоль линии разрывающейся связи. Данный анализ показал, что реакция фосфорилирования в активном центре РКА происходит по диссоциативному механизму. Кроме того, были обнаружены несколько различных состояний активного центра для фермент-субстратного комплекса, для всех состояний рассчитаны профили энергии Гиббса и показано, какое состояние фермент-субстратного комплекса является реакционноспособным.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-13-00011).



## Поверхности потенциальной энергии и равновесные геометрии низколежащих возбуждённых состояний молекулы Cs<sub>3</sub>

Лихарев А.С., Бормотова Е.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: [a\\_liharev@mail.ru](mailto:a_liharev@mail.ru)

Ультрахолодные молекулы открывают большие возможности для теоретических исследований и практического применения, поскольку их можно приготовить в точно заданных квантовых состояниях. Однако синтез тримеров щелочных металлов до сих пор остается трудной задачей. Среди возможных подходов к синтезу изолированного тримера можно выделить синтез внутри гелиевых капель и различные схемы лазерно-индуцированной фотоассоциации. Точное знание электронной структуры таких молекул позволит исследовать столкновения и химические реакции на квантовом уровне.

В настоящей работе были проведены квантово-химические расчеты основного и низколежащих электронно-возбужденных дублетных  $7/3/3/7$  и квартетных  $3/2/1/4$  состояний соответствующих симметриям  $a_1/a_2/b_1/b_2$  молекулы Cs<sub>3</sub>. Неэмпирические расчеты электронной структуры тримера цезия были выполнены при помощи девятиэлектронного эффективного остоного потенциала (ECP46MDF) многоференсным методом конфигурационного взаимодействия с учётом однократных и двукратных возбуждений (MR-CISD) и с явной динамической корреляцией только трех валентных электронов. Молекулярные орбитали (МО) оптимизировались усредненным по дублетным и квартетным состояниям многоконфигурационным методом самосогласованного поля (SA-CASSCF). Остовно-валентные корреляции учитывались неявным образом с помощью одноэлектронного не зависящего от углового момента остонополяризационного потенциала (CPP), заданного в форме Мёллера-Майера. Все расчёты были выполнены с помощью пакета программ Molpro.

В результате расчетов были построены ППЭ с шагом  $0.1 \text{ \AA}$  в широком диапазоне межъядерных расстояний ( $2-15 \text{ \AA}$ ). Для установления точного положения локальных и глобальных минимумов, соответствующим треугольным и линейным геометриям молекулы Cs<sub>3</sub> (т.е. равновесные геометрии основного и возбуждённых состояний), была написана программа на языке Python, которая в заданном интервале межъядерных расстояний ( $0.5 \text{ \AA}$  по каждой координате) позволила за 50-70 итераций рассчитать соответствующие минимумы с точностью  $10^{-3} \text{ \AA}$ ,  $1 \text{ см}^{-1}$ .

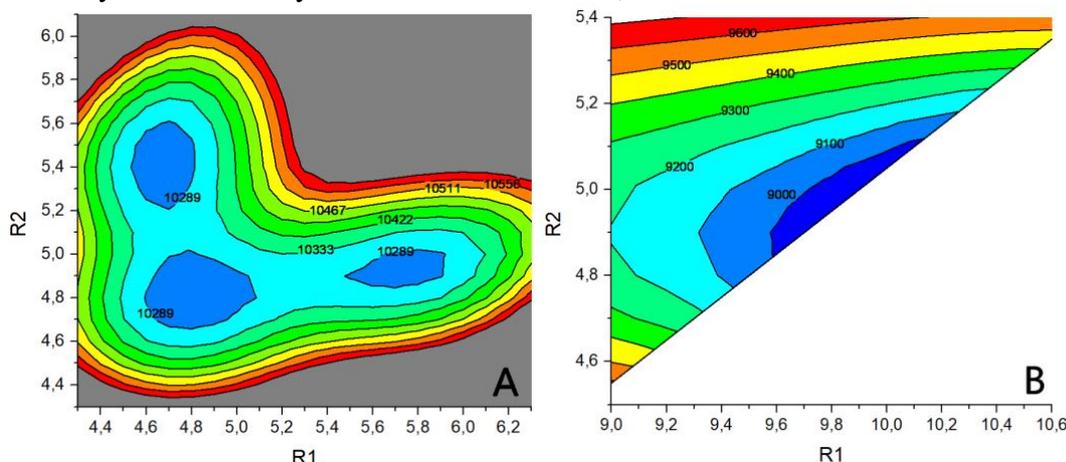


Рис. 1. Проекция ППЭ электронных состояний молекулы Cs<sub>3</sub>. Сплошными линиями с подписями к ним обозначены значения энергии в  $\text{см}^{-1}$ ,  $R_1$  и  $R_2 = R_3$  – межъядерные расстояния в  $\text{Å}$ . (А)  $(4)^2A_1$  состояние с тремя минимумами энергии; (В)  $(3)^2A_1$  состояние с локальным минимумом соответствующим линейной геометрии молекулы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00095, <https://rscf.ru/project/22-73-00095/>.



**Квантовая модель ангармонических колебаний двухатомной молекулы с  
переменной силовой константой и малым значением коэффициента  
ангармоничности**

**Лякишев В.К.<sup>1</sup>, Перфильев М.С.<sup>2</sup>**

*Студент, 3 курс бакалавриата*

*<sup>1</sup>Иркутский государственный университет,  
химический факультет, Иркутск, Россия*

*<sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и  
радиотехнических измерений, Иркутск, Россия*

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

В данной работе рассмотрены колебания двухатомной молекулы в рамках квантовой механики как ангармонического осциллятора с малыми значениями коэффициента ангармоничности. На основе общеизвестных моделей квантового гармонического осциллятора создана новая модель с переменным значением силовой константы молекулы  $\mathcal{K}$ , зависящим от колебательного квантового числа  $n$  и коэффициента ангармоничности  $\chi_e$  (что являлось целью работы). Идеей работы является принятие значения силовой константы  $\mathcal{K}$  молекулы переменным, зависящим от энергетического состояния молекулы (по аналогии с классической механикой и сопротивлением материалов, где коэффициент жёсткости троса, жгута, стержня может изменяться при его деформации).

В качестве методов в работе использованы аппарат математического анализа и функция потенциальной энергии электростатического поля, предложенная американским физиком Морзе.

Математический анализ данной модели подтвердил её физическую состоятельность и соответствие необходимым физическим критериям.

Из условия максимума энергии колебательного движения найдено наибольшее возможное значение колебательного квантового числа  $n$  и с его помощью оценена энергия диссоциации молекулы.

Также найдена разность между энергиями соседних уровней и показано, что с ростом  $n$  колебательные уровни сходятся. Полученная формула разности энергий двух последовательных переходов совпадает с аналогичной общеизвестной формулой для ангармонического осциллятора.

Теоретические исследования колебательных процессов в микромире являются весьма актуальными для физической и квантовой химии, спектроскопии, молекулярной физики, квантовой механики.



## Квантовохимическое исследование электронной структуры эндометаллофуллерена иттербия $\text{Yb@C}_{60}$ и его гидроксिलированных производных

Макинский Д.А., Суясова М.В.

Аспирант, 2 год обучения

НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина, Россия

E-mail: [makinskii\\_da@npi.nrcki.ru](mailto:makinskii_da@npi.nrcki.ru)

Эндометаллофуллерены (ЭМФ), в которых атом металла надёжно изолирован в безопасной для человека углеродной оболочке [1], могут найти медицинское применение в качестве радиофармацевтических препаратов. Эндометаллофуллерен  $\text{Yb@C}_{60}$  является перспективным прекурсором для ядерной медицины за счёт благоприятной для медицинского применения схемы радиоактивного распада некоторых изотопов иттербия [2]. Квантово-химическое исследование взаимодействия инкапсулированного атома с углеродной оболочкой в молекулах ЭМФ представляет интерес вследствие сложности и дороговизны их лабораторного синтеза, очистки и экспериментального изучения.

Методом теории функционала плотности (DFT) с применением гибридных функционалов PBE0 и B3LYP, высокоточных псевдопотенциалов малого атомного остова [3] и программного пакета Gaussian нами исследованы особенности эндоэдральной структуры и движения атомных ядер в комплексе  $\text{Yb@C}_{60}$  для квазивырожденных синглетного и триплетного электронных состояний. Определены равновесные конфигурации ядер, соответствующие минимумам и седловым точкам двулистной поверхности потенциальной энергии (PES), и энергетический эффект внедрения атома иттербия в полость фуллерена. Предсказан низкий потенциальный барьер для движения иттербия по внутренней поверхности фуллерена с избеганием центра молекулы и пятиугольных граней (рис. 1.). Вычислены ИК спектры, выполнен анализ натуральных заселённостей атомных орбиталей, оценены физико-химические свойства комплекса и эффекты гидроксिलирования углеродной оболочки, окружающей атом тяжёлого металла.

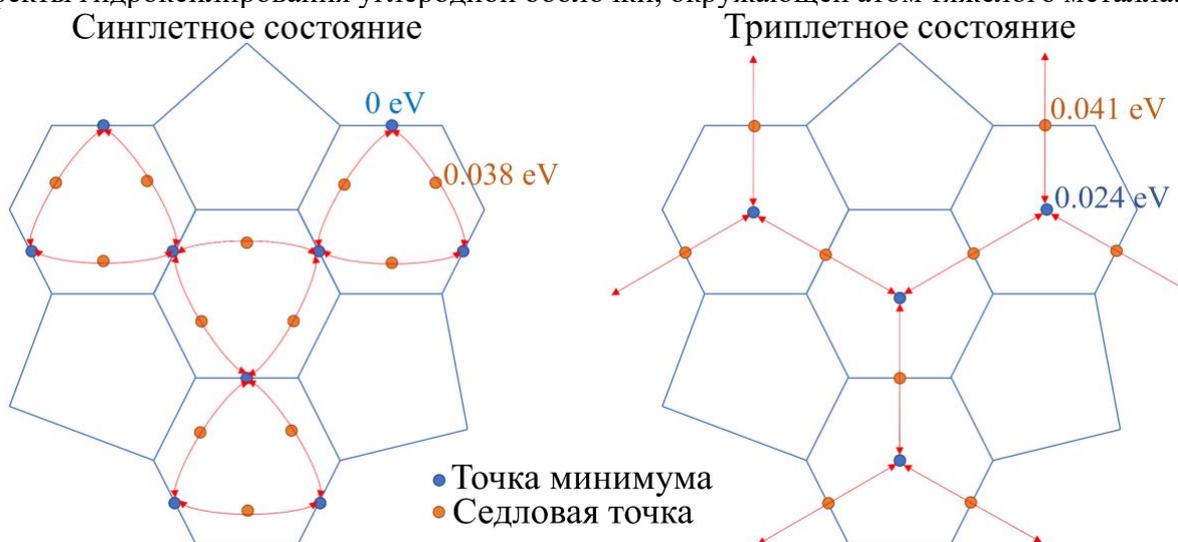


Рис. 1. Схематическое изображение фрагмента комплекса  $\text{Yb@C}_{60}$  и проекций критических точек, через которые проходят траектории движения атома  $\text{Yb}$ .

Выражаю благодарность сотрудникам ПИЯФ и СПбГТИ(ТУ) Семёнову С.Г., Борисенковой А.А., Лютовой Ж.Б. и Ямщиковой А.А.

### Литература

1. Feng L. et al. Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications. 2010. Ch. 15. P. 455–490.
2. Sueki, K. Stability of metallofullerenes following neutron capture reaction on metal ion / K. Sueki, K. Kikuchi, K. Tomura, H. Nakahara // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. No 1-2. Vol. 234. P. 95-100., 1998.
3. Mosyagin N.S. et al. Generalized relativistic effective core potentials for actinides // Int. J. Quantum Chem. 2016. Vol. 116. P. 301– 315.

**Моделирование механизма реакций [1,5]-гидридного сдвига****Мезенцев-Черкес И.В., Боченкова А.В.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [muradellyivan@gmail.com](mailto:muradellyivan@gmail.com)

Современные тенденции в органической химии обусловлены разработкой эффективных синтетических методов с высокой атомной эффективностью, с акцентом на принципах зеленой химии. Относящиеся к ним редокс-нейтральные реакции не требуют использования внешних реагентов, кроме катализаторов, и полностью сохраняют все атомы, присутствующие в молекуле [1]. Примером такой реакции является [1,5]-гидридный сдвиг. Этот процесс можно описать как сайт-селективную активацию связи C(sp<sup>3</sup>)-H третичной аминогруппы, что открывает путь для активации отдаленных позиций в молекулах, а образующиеся в результате этих превращений спиро- и бициклосоединения часто обладают выраженной биологической активностью, что делает их востребованными в области медицинской химии [2].

Данная работа фокусируется на исследовании механизма [1,5]-гидридного сдвига в условиях фотоиндуцированной реакции. Методом XMCQDPT2/SA(4)-CASSCF(14,13)/(aug)-cc-pVDZ, используя фотоциклизацию 2-(2-(диметиламино)бензилиден)малоновой кислоты, установлен механизм реакции и проанализировано изменение электронной плотности в ходе химического превращения.

Рассчитанные энергии вертикальных переходов молекулы в геометрии основного состояния позволили определить электронно-возбужденное состояние, участвующее в реакции. Результаты подтверждают, что реакция протекает в электронно-возбужденном состоянии S<sub>1</sub>, с участием состояния S<sub>2</sub> в области переходного состояния. Этот фотоиндуцированный механизм представляет собой ступенчатый процесс, отличный от каталитического механизма [1,5]-гидридного сдвига.

Исходя из анализа механизма реакции трет-аминоэффекта, сравнения длин волн поглощения, и распределения электронных плотностей, предложен механизм, включающий две стадии: первая - перенос электрона и неадиабатический перенос атома водорода через коническое пересечение S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub>, вторая - циклизация интермедиата на поверхности S<sub>0</sub>.

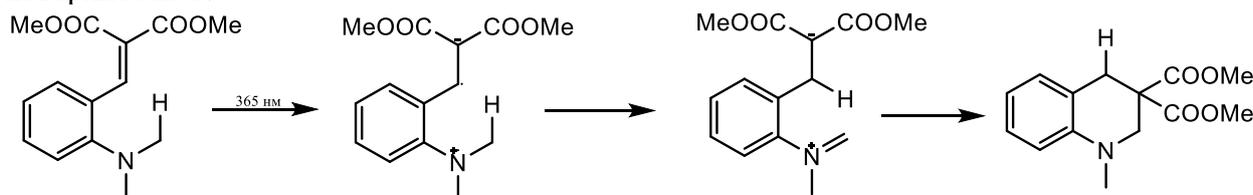


Рис. 1. Фотоиндуцированный механизм реакции [1,5]-гидридного сдвига.

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 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] 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 АТФ в активном центре миозина****Мирошниченко К.Д.<sup>1</sup>, Мулашкина Т.И.<sup>1,2</sup>***Студент, 3 год обучения*<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 РАН, Москва, Россия**E-mail: [kirmir145@gmail.com](mailto:kirmir145@gmail.com)*

Молекула аденозинтрифосфата (АТФ) является важным компонентом клеточного метаболизма и хранения энергии. В метаболических процессах АТФ может превращаться в аденозиндифосфат (АДФ) или аденозинмонофосфат (АМФ), что катализируется различными специфическими ферментами. Миозин — моторный белок, играющий ключевую роль в преобразовании химической энергии гидролиза АТФ в механическую энергию мышечного сокращения. Таким образом гидролиз АТФ является весьма важной реакцией, происходящей в нашем организме.

Известно, что ферментативные реакции, сопровождающие разрывом Р-О связи в нуклеозидфосфатах могут происходить ступенчато через образование интермедиата или согласовано. Кроме того, в зависимости от степени образования связи между фосфором и нуклеофилом и степенью разрыва Р-О связи различают диссоциативный и ассоциативный механизм. При диссоциативном механизме сначала происходит разрыв Р-О связи, а затем присоединение нуклеофила, тогда как при ассоциативном механизме нуклеофильная атака предшествует разрыву Р-О связи.

В данной работе был проведен анализ фермент-субстратного комплекса. Для этого проведено молекулярно-динамическое моделирование с потенциалами комбинированного метода квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ) для фермент-субстратного комплекса. Из полученной молекулярно-динамической траектории были построены распределения длин для разрываемой связи (Р-О<sub>АТФ</sub>) и образующейся связью между фосфором и нуклеофильной молекулой воды (Р-О<sub>Wat</sub>). Кроме того, была выбрана геометрия фермент-субстратного комплекса с длинами Р-О<sub>АТФ</sub> и Р-О<sub>Wat</sub>, отвечающим максимумам на распределениях длин связей для расчета электронной плотности и профиля энергии Гиббса. С помощью молекулярно-динамического моделирования с КМ/ММ потенциалами с добавлением смещающего потенциала методом зонтичной выборки был получен профиль энергии Гиббса и установлен механизм реакции. Во всех расчетах квантовая подсистема включала в себя боковые цепи Ser181, Thr186, Ser236, Ser237, Arg238, Glu459, фосфатный хвост АТФ, катион магния и четыре молекулы воды. Таким образом, в квантовую часть входило 74 атома, заряд составил -2. Квантовая подсистема описывалась методом теории функционала плотности: функционал PBE0 с дисперсионной поправкой D3 и базис 6-31G\*\*. Для описания ММ-подсистемы использовали силовое поле CHARMM. В качестве координаты реакции была выбрана разность между расстояниями разрывающейся связи (Р-О<sub>АТФ</sub>) и нуклеофильной атаки (Р-О<sub>Wat</sub>):  $\Delta = d(\text{P-O}_{\text{ATP}}) - d(\text{P-O}_{\text{Wat}})$ .

Анализ молекулярно-динамических с КМ/ММ потенциалами для фермент-субстратного комплекса, а именно геометрических параметров и лапласиана электронной плотности, определенного вдоль линии разрывающейся связи, показал, что реакция гидролиза АТФ в активном центре миозина относится к диссоциативному типу. Данный результат был подтвержден расчетом профиля энергии Гиббса.

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-20032).*



## Новые подходы к квантовохимическому моделированию нанотрубок большого диаметра на основе WS<sub>2</sub>

Михайлов И.Е., Домнин А.В., Эварестов Р.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

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

Нанотрубки на основе дисульфида вольфрама являются актуальными объектами исследования как для экспериментаторов, так и теоретиков. Например, в работе [1] представлен метод селективного получения многостенных нанотрубок с одним значением хирального угла для всех одностенных компонент. Chen. Y и др. [2] представили результаты по измерению диаметров и предложили методику определения индексов хиральности трубки с использованием методов электронной дифракции и сканирующей электронной микроскопии.

Квантовохимические исследования демонстрируют, что электронные свойства, а именно – ширина запрещённой зоны, положения границ зон зависят от структурных параметров нанотрубки – диаметра, хирального угла, а также торсионных деформаций [3]. Однако в большинстве теоретических работ (в частности, посвященных квантовохимическому моделированию) диаметры изучаемых нанотрубок WS<sub>2</sub> не превышают значений нескольких десятков ангстрем, тогда как экспериментально получают нанотрубки с диаметрами более сотни ангстрем.

В данной работе рассматриваются методы квантовохимического моделирования нанотрубок WS<sub>2</sub> большого диаметра: аппроксимация хиральной трубки ахиральной, а также использование малой торсионной деформации трубки. Торсионные деформации позволяют значительно уменьшить число атомов в элементарной ячейке (с сотни тысяч до тысячи атомов), что делает возможным проведение квантовохимического расчёта. Также представлены результаты расчётов нанотрубок, имеющих экспериментальные диаметры – 126.9 Å (рис. 1) и 138.4 Å). Получены значения энергий образования трубки и зонные структуры. Изучено влияние торсионного искажения на свойства нанотрубок.

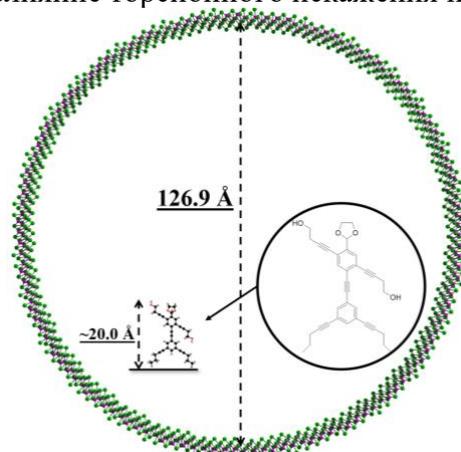


Рис. 1. Элементарная ячейка нанотрубки WS<sub>2</sub> с диаметром 126.9 Å. Оптимизация геометрии трубки методом DFT, функционал HSE06.

### Литература

1. An Q. et al. Direct growth of single-chiral-angle tungsten disulfide nanotubes using gold nanoparticle catalysts // Nature Materials. – 2023. – С. 1-9.
2. Chen Y., Deniz H., Qin L. C. Accurate measurement of the chirality of WS<sub>2</sub> nanotubes // Nanoscale. – 2017. – Т. 9. – №. 21. – С. 7124-7134.
3. Domnin A. V., Mikhailov I. E., Evarestov R. A. DFT Study of WS<sub>2</sub>-Based Nanotubes Electronic Properties under Torsion Deformations // Nanomaterials. – 2023. – Т. 13. – №. 19. – С. 2699.



## Энтальпия образования комплекса Zn с тетрафенилпорфирином из первых принципов

Мощенков А.Д., Отлёттов А.А., Миненков Ю.В.

Аспирант, 1 год обучения

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,  
Москва, Россия.

E-mail: [andrey.moschenkov@chph.ras.ru](mailto:andrey.moschenkov@chph.ras.ru)

Металлокомплексы тетрафенилпорфирина находят широкое применение в катализе, в частности, в процессах получения металлоорганических каркасов. Для надежного моделирования физико-химических процессов с участием данных соединений необходимо знание их фундаментальных термодинамических характеристик, таких как энтальпия и энергия Гиббса образования, энтропия, теплоёмкость.

В работе Patiño с соавторами [1] была определена экспериментальная энтальпия образования комплекса Zn с тетрафенилпорфирином (ZnTPP) в газовой фазе, которая составила  $\Delta_f H_m^0(\text{g}, 298) = 132 \pm 2$  ккал/моль. В настоящей работе аналогичное значение получено теоретически, с использованием композиционного метода Феллера–Петерсона–Диксона (FPD) в сочетании с высокоуровневыми квантово-химическими расчетами в рамках локального варианта метода связанных кластеров, DLPNO–CCSD(T), с экстраполяцией к пределу бесконечного базисного набора (CBS). Для наиболее точного предсказания энтальпии образования ZnTPP был использован набор из нескольких тысяч сбалансированных модельных химических реакций, автоматически сгенерированных с использованием специальной программы, разработанной ранее в нашей группе. [2] В качестве участников реакций были выбраны соединения, для которых их энтальпии образования известны с высокой точностью и/или подтверждены независимыми расчетами. В частности, для молекул  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{ZnS}$  в нашей недавней работе [3] на основе анализа литературных данных и собственных расчетов были рекомендованы наиболее надежные значения  $\Delta_f H_m^0$ .

Полученная в результате нашего исследования энтальпия образования ZnTPP составила  $229.4 \pm 1.6$  ккал/моль, что не согласуется с литературными данными. [1] Выполненные нами дополнительные оценки  $\Delta_f H_m^0(\text{ZnTPP})$  с использованием расчетов в приближении  $\omega\text{B97M-V/def2-QZVPP}$  дают значения не менее 210 ккал/моль, что подтверждает результаты *ab initio* расчета.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 24-23-00302). Авторы благодарят Межведомственный суперкомпьютерный центр РАН за предоставленные вычислительные ресурсы.

### Литература

1. Patiño, R. A thermochemical study of 5,10,15,20-tetraphenylporphine zinc(II) by rotating bomb combustion calorimetry and by Knudsen effusion experiments / R. Patiño, M. Campos, L.A. Torres // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2002. – Vol. 34, – № 2. – P. 193–204.
2. Minenkova, I. Gas-Phase Thermochemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: An Approach Integrating the Quantum Chemistry Composite Scheme and Reaction Generator / Minenkova I., Otlyotov A. A., Cavallo L., Minenkov Y. // Physical Chemistry Chemical Physics, – 2022. – Vol. 24, – № 5. – P. 3163–3181.
3. Moshchenkov, A.D. Accurate *ab initio* thermochemistry of the Groups 10–12 difluorides, dichlorides, oxides and sulfides / A.D. Moshchenkov, A.A. Otlyotov, Y. Minenkov // Journal of Chemical Thermodynamics, – 2023. Vol. 187., – 107151.



## Описание механизмов переноса электрона в реакциях репарации ДНК с использованием многоконфигурационных квантово-химических расчетов

Одинцов К.В., Домрачева Т.М.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: [konstantin.odintsov@chemistry.msu.ru](mailto:konstantin.odintsov@chemistry.msu.ru)

Под воздействием ультрафиолетового излучения азотистые основания ДНК образуют ковалентные аддукты, что нарушает функциональность ДНК. За репарацию таких фотопродуктов отвечают ферменты фотолиазы. Репарация начинается с фотоиндуцированного переноса электрона от кофактора флавина ФАДН<sup>-</sup> к фотопродукту (рис. 1А, 1С), что запускает реакцию разрыва ковалентных связей, соединяющих основания ДНК. При этом квантовый выход репарации может понижаться из-за реакции обратного переноса электрона на фламин с фотопродукта (рис. 1В, 1D) или интермедиата реакции репарации (рис. 1Е). В данной работе рассматриваются два механизма прямого и обратного переноса электрона в (6-4) и CPD фотолиазах: одностадийный перенос с флавина на фотопродукт и двухстадийный перенос, опосредованный аденином кофактора ФАДН<sup>-</sup>. Сравнение между механизмами проводится на основании скоростей переноса электрона, рассчитанных по теории Маркуса, а также коэффициентов неадиабатической связи (КНС), полученных из многоконфигурационных квантово-химических расчетов.

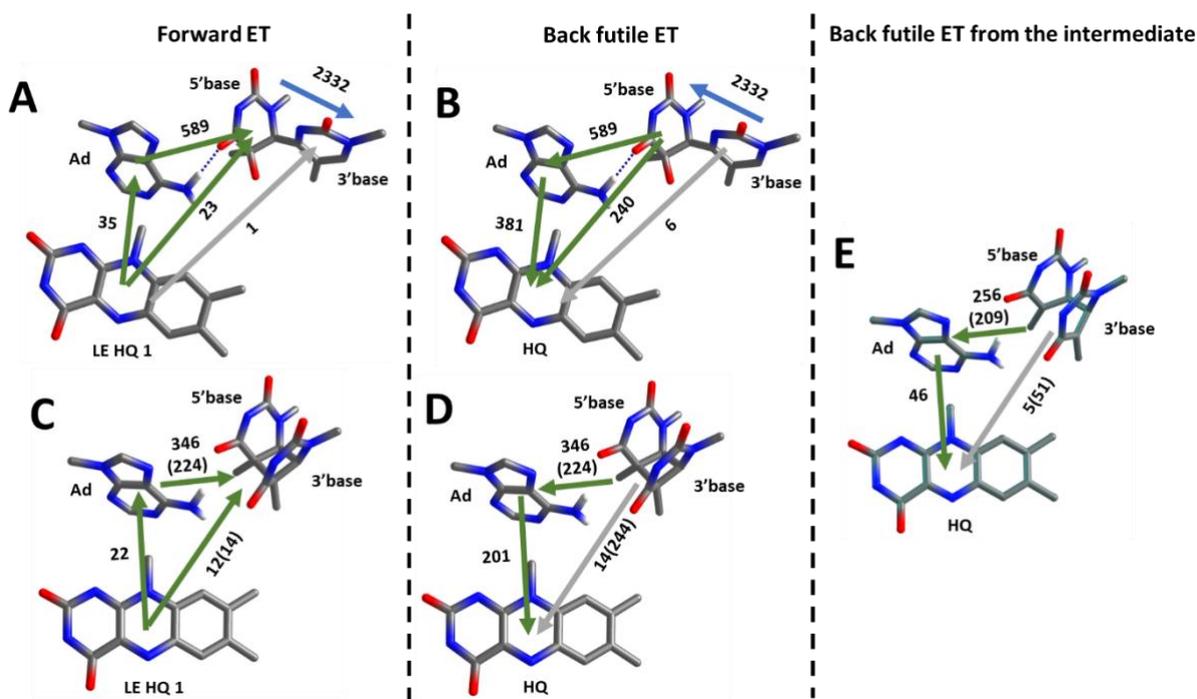


Рис. 1. Коэффициенты неадиабатической связи (КНС), приведенные в см<sup>-1</sup>, для одностадийного и двухстадийного механизмов переноса электрона в активных центрах (6-4) и CPD фотолиаз. Рассматриваются процессы **A** – прямого переноса электрона от ФАДН<sup>-</sup> на (6-4) фотопродукт, **B** – обратного переноса электрона от (6-4) фотопродукта на ФАДН<sup>-</sup>, **C** – прямого переноса электрона от ФАДН<sup>-</sup> на CPD фотопродукт, **D** – обратного переноса электрона от CPD фотопродукта на ФАДН<sup>-</sup>, **E** – обратного переноса электрона от интермедиата на пути репарации CPD фотопродукта на ФАДН<sup>-</sup>. Для каждого из процессов зелеными стрелками указаны стадии переноса электрона с наиболее высокими по величине КНС, серыми – стадии с меньшими значениями. На панелях **C**, **D** и **E** в скобках указаны КНС для переноса электрона с участием более высокого по энергии анион-радикала фотопродукта

Работа выполнена при поддержке РФФ 22-23-00418

**Квантово-химические исследования электронной структуры астрономически интересных молекул: NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, OH<sub>2</sub>, CN**

**Паханьян И.М.<sup>1</sup>, Лихарев А.С.<sup>1</sup>, Дзюба К.О.<sup>2</sup>, Лахмачев И.М.<sup>2</sup>, Кондратенко В.А.<sup>2</sup>, Горепекин М.А.<sup>2</sup>, Казакова В.А.<sup>2</sup>, Кашина А.В.<sup>2</sup>, Косов Н.С.<sup>2</sup>, Погодина Л.П.<sup>2</sup>, Бормотова Е.А.<sup>1</sup>**

Студент, 6 курс специалитета

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

<sup>2</sup>Университетская гимназия Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [pakhanyan.I.M@gmail.com](mailto:pakhanyan.I.M@gmail.com)

В межзвёздном пространстве часто встречаются такие простейшие молекулы, как NH и SH, OH и CN. Один из предполагаемых механизмов образования первых трёх молекул – это атака атомом азота, серы или кислорода на молекулу водорода. В данном исследовании рассматриваются потенциальные поверхности, симулирующие такого рода сближения атакующего атома и исходной молекулы, и уход образовавшейся молекулы от атома водорода. Имея прецизионные *ab initio* данные о поверхности потенциальной энергии, можно будет рассчитать константы скорости реакции. Молекула CN является весьма распространённой молекулой во вселенной, и наблюдалась в атмосферах звёзд, в кометах и других объектах, и её дублетные состояния весьма хорошо исследованы – однако темновые кватертные состояния этой молекулы остаются неисследованными.

Так, целью данной работой представляется проведение высокоточных квантов химических расчётов потенциальных энергий (ПЭ) молекул NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, OH<sub>2</sub>, CN. Расчёты поверхностей ПЭ выполнялись при помощи пакета квантово-химических программ Molpro 2010 с базисом aug-cc-pVTZ. Хартри-фоковские молекулярные орбитали (МО) были оптимизированы методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) с усреднением по спину. При этом, для трёхатомных молекул субвалентные электроны оставались на дважды занятых МО. Активное пространство подбиралось так, чтобы дальнейшее расширение мало влияло на исследуемые состояния в исследованной области геометрий. Оптимизированные в CASSCF волновые функции служили в качестве ссылочного пространства для дальнейшего учета динамической корреляции внутренне-контрактированным многоореференсным методом конфигурационного взаимодействия с учетом однократных и двухкратных возбуждений (ic-MRCISD). Были получены поверхности ПЭ, соответствующие первым состояниям каждой симметрии и мультиплетности для трёх атомных молекул, и кривые ПЭ для первых 12-ти кватертных возбуждённых состояний молекулы CN. Для исследованных состояний получены спектроскопические константы  $T_e$ ,  $R_e$  и  $D_e$ .

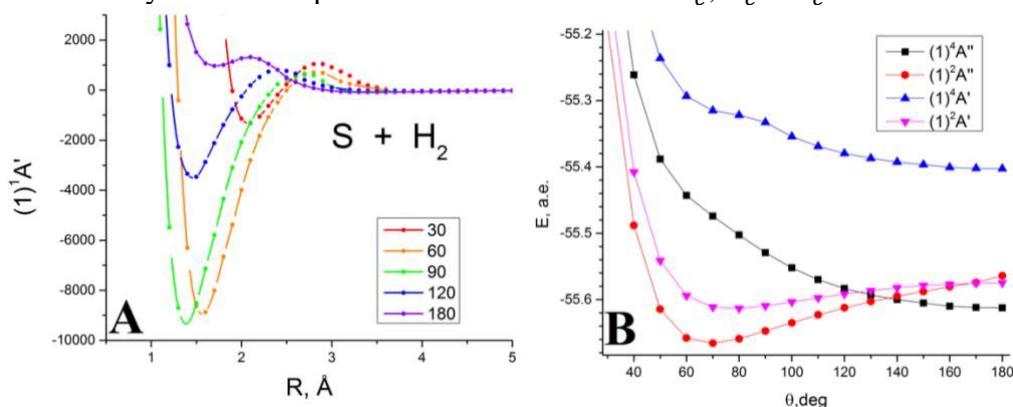


Рис. 1. **А** Потенциальные энергии (в см<sup>-1</sup>) сближения атома S к молекуле водорода под разными углами атаки, соответствующими реакции  $S + H_2 \rightarrow SH + H$  для (суммарного) состояния трёхатомной системы  $(1)^1 A'$ ; **В** Зависимость энергии молекулы NH<sub>2</sub> от угла N-H-N, при расстояниях N-N и N-H равными 1.2 и 0.74144 Å, соответственно.



**Квантово-химическое исследование механизма IEDDA-реакции с имин-енаминами**
**Проломов И.В.<sup>1,2</sup>, Кривошапов Н.В.<sup>2</sup>, Медведев М.Г.<sup>2</sup>**

Студент, 5 курса специалитета

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

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

Исследования по синтезу гетероциклов с высокой степенью замещения по сей день остаются актуальной темой в поиске перспективных биологически активных и противобактериальных веществ. Большое влияние на эту область оказали работы Тейлора и Роу по получению пиридинов [1] и пиримидинов [2] посредством разработанной ими одностадийной и высокоэффективной методологии связанного имина-енамина (ТИЕ), образующегося *in situ*.

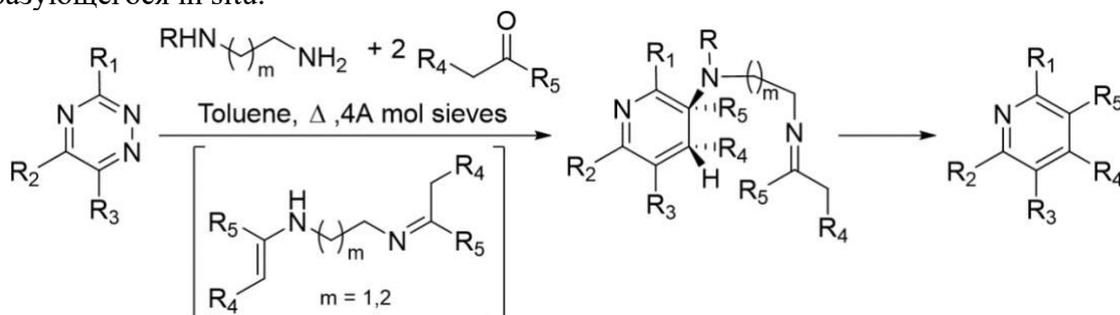
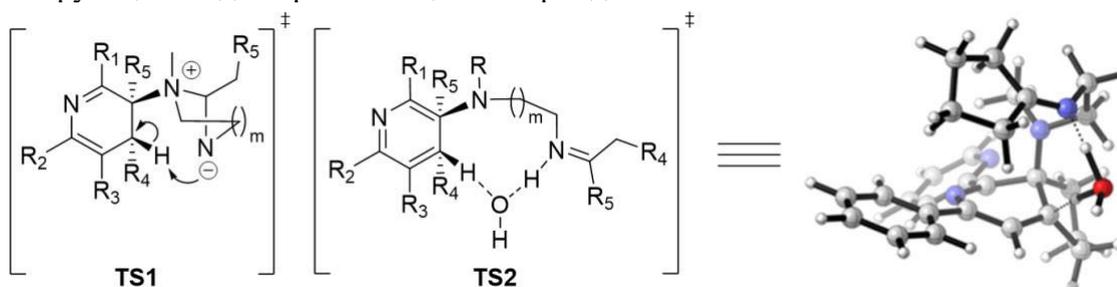


Схема 1. Получение пиридинов методом имин-енамина (ТИЕ).

В нашем исследовании при помощи метода функционала плотности впервые был исследован ТИЕ-механизм реакции Дильса-Альдера имин-енамина с триазиновыми и тетразиновыми производными. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ранее предположенное в литературе цвиттер-ионное переходное состояние [3] не является энергетически доступным и не может быть частью пути реакции. Напротив, нами был предложен и обоснован альтернативный механизм, в котором демонстрируется неожиданная роль гидрофобного эффекта и образующейся *in situ* молекулы воды, которая выступает в роли протора протона и способна значительно понизить энергию лимитирующей стадии ароматизации интермедиата.


 Рис. 1. **TS1** цвиттер-ионное переходное состояние; **TS2** переходное состояние с молекулой воды в качестве протора протона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-73-10124).

**Литература**

1. Raw S.A., Taylor R.J.K. Highly substituted pyridines via tethered imine–enamine (TIE) methodology // Chem. Commun. 2004. P. 508-509.
2. Geyelin P.H., Raw S.A., Taylor R.J.K. The preparation of highly substituted pyridazines via a tethered imine-enamine (TIE) procedure // Arkivoc. 2006. Vol. 2007, P. 37-45.
3. Fernández Sainz Y., Raw S.A., Taylor R.J.K. Improved Methodologies for the Preparation of Highly Substituted Pyridines // J. Org. Chem., 2005. Vol. 70, P. 10086-10095.

**Новый алгоритм для расчета контактного угла бинарных смесей в нанопорах****Семенчук А.А.<sup>1</sup>, Копаничук И.В.<sup>1,4</sup>, Кондратюк Н.Д.<sup>1,2,3</sup>***Студент, 3 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*<sup>2</sup>*Объединённый институт высоких температур РАН, Москва, Россия*<sup>3</sup>*Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Москва, Россия*<sup>4</sup>*АНО "Институт искусственного интеллекта", Москва, Россия**E-mail: [semenchuk.aa@phystech.edu](mailto:semenchuk.aa@phystech.edu)*

Поверхностные явления определяют поведение жидкостей в пористых средах и на смачиваемых поверхностях. Правильный учет этих явлений лежит в основе точных континуальных моделей[1]. Контактный угол является ключевой величиной, дающей количественную характеристику поверхностных явлений.

В настоящее время не существует общей теории, позволяющей описывать и предсказывать поведение бинарных смесей в нанопорах. Ранее уже изучался вопрос поверхности в случае полностью не смачивающих жидкостей[2]. В данной работе будет представлено обобщение этой теории для произвольного контактного угла, которая будет лежать в основе нового алгоритма для определения величины контактного угла по профилю плотности.

Для валидации теории, использовались методы численного моделирования (молекулярная динамика). Были рассмотрены системы состоящие из смеси н-декана и воды на подложках из кальцита и мусковита. В результате моделирования и применения нового алгоритма получились следующие результаты: для системы на подложке из кальцита контактный угол – 127°, в литературе приводятся результаты 122° и 116°[3]; в случае системы с подложкой из мусковита угол – 164°, что очень хорошо согласуется с литературой – 163°[4]. Эти результаты показывают корректность разработанной теории и эффективность нового алгоритма.

В будущем теоретическая модель будет также проверена на данных, полученных в результате классического DFT. Как дальнейшее обобщение теории планируется рассмотреть случаи с учетом разной энергии взаимодействия фаз, с учетом молекулярной структуры вещества и получить аналитические формулы для случая динамического контактного угла.

*Работа выполнена при поддержке программы стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" (Соглашение 075-02-2021- 1316 от 30.09.2021).*

**Литература**

1. Nichita D.V. Volume-based phase stability analysis including capillary pressure // Fluid Phase Equilib. 2019. Vol. 492. P. 145–160.
2. Kopanichuk I. V., Berezhnaya A. S., Sizova A. A., Vanin A. A., Sizov V. V., Brodskaya E. N. The shape of the liquid-liquid interface for oil/water mixtures in slit pores // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. 2020. Vol. 601. P. 124884.
3. Zhao J., Yao G., Wen, D. Salinity-dependent alterations of static and dynamic contact angles in oil/brine/calcite systems: A molecular dynamics simulation study // Fuel. 2020. Vol 272. P. 117615.
4. Jiménez-Ángeles F., Firoozabadi A. Contact Angle, Liquid Film, and Liquid–Liquid and Liquid–Solid Interfaces in Model Oil–Brine–Substrate Systems // J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120. P. 11910–11917.



**Первопринципное моделирование адсорбции и рекомбинации водорода и  $\text{H}_3\text{O}^+$  на поверхностях  $\text{Pt}_1$ ,  $\text{Pt}_{13}$ ,  $\text{Pt}_{14}$  вблизи однослойного графена****Смирнов С.А.<sup>1</sup>, Менишарпов Р.М.<sup>2</sup>, Спасов Д.Д.<sup>1</sup>, Иванова Н.А.<sup>2</sup>, Григорьев С.А.<sup>1,2,3,4</sup>***Студент, 2 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*НИУ «Московский энергетический институт», Москва, Россия*<sup>2</sup>*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*<sup>3</sup>*Северо-Восточный университет, Почевструм, Южная Африка*<sup>4</sup>*Институт элементоорганических соединений А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия**E-mail: [segakarel@icloud.com](mailto:segakarel@icloud.com)*

Платиновые электрокатализаторы являются ключевым компонентом топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ). Однако электрокатализаторы на основе углеродной сажи имеют ряд недостатков, таких как низкая коррозионная стойкость, невысокая удельная поверхность и электропроводность. В качестве альтернативных носителей, лишенных данных недостатков, рассматриваются наноструктурированные углеродные материалы: нанотрубки, фуллерены, графен и др.

Спилловер-эффект и процессы на поверхности носителей играют значимую роль в процессах переноса заряда при протекании электрохимических реакций в ПОМТЭ. В данной работе были исследованы пути прохождения реакции адсорбции  $\text{H}^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  на нанокластерах  $\text{Pt}_1$ ,  $\text{Pt}_{13}$  и  $\text{Pt}_{14}$ , локализованных на поверхности листа графена, с различными углами Н-Рt-Gr (водород-платина-плоскость графеного листа) [1]. Проведена структурная релаксация моделей, рассчитаны DOS/pDOS (Density of States/projected-Density of States) и рассчитаны значения ICOOP (Mulliken's overlap population) с использованием функционала PBE (Perdew-Becke-Ernzerhof) с диффузионной поправкой D3-Becke в программных пакетах VASP и LOBSTER.

Из полученных результатов следует, что:

1. Энергия адсорбции в моделях с углом Н-Рt-Gr =  $90^\circ$  близка к значениям, полученным из спектров термодесорбции, характерных для рекомбинации водорода на поверхности графена; энергии для моделей с углом Н-Рt-Gr =  $180^\circ$ , напротив, схожи с энергиями реакций, не связанных с рекомбинацией [2].
2. Для моделей взаимодействия  $\text{Pt}_{13}$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  энергия адсорбции с углом  $(\text{H}_2\text{O})\text{H-Pt-C} = 180^\circ$  близка к экспериментальным данным для систем с большим количеством кислорода. Для модели присоединения с углом  $(\text{H}_2\text{O})\text{H-Pt-C} = 90^\circ$  наблюдается энергия, характерная для модели с одним атомом кислорода [3].
3. Для моделей с углом Н-Рt-Gr =  $90^\circ$  и с расстоянием Н-Рt меньше 6 Å наблюдается химическое взаимодействие между адсорбатом и поверхностью графена, для расстояний Н-Рt больше 6 Å наблюдается слабая связь с графеном. Для всех моделей с расстоянием Н-Рt меньше 2 Å наблюдается сильная связь  $\text{H}^+$  с Рt.

*Работа выполнена в рамках проекта № ПНИ 2022/24–14 от 01.11.2022 «Моделирование электрохимических характеристик каталитических слоев на основе сложных углеродных наноструктур» при поддержке гранта НИУ «МЭИ» на реализацию программы научных исследований «Приоритет 2030: Технологии будущего» в 2022-2024 гг.*

**Литература**

1. Smirnov S. A. et al. Adsorption and Recombination of  $\text{H}^+$  and  $\text{H}_3\text{O}^+$  on Graphene-Supported  $\text{Pt}_1$ ,  $\text{Pt}_{13}$ , and  $\text{Pt}_{14}$  Nanoclusters: A First Principles Study // Catalysts. 2024. Vol. 14. P. 108.
2. Nechaev Y. S. et al. Methodology and results of studying the states of hydrogen in graphene structures // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2022. Vol. 30. №. 1. PP 140-145.
3. Ri G. C., Kim J. S., Yu C. J. Role of water molecules in enhancing the proton conductivity on reduced graphene oxide under high humidity // Physical Review Applied. 2018. V. 10. №. 3. P. 034018.



**Создание силовых полей для моделирования нанотрубок WSe<sub>2</sub>****Станиславчук-Абовский Д.Б., Домнин А.В.***Студент, 3 курс бакалавриата**Санкт-Петербургский государственный университет,**химический факультет, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [st101520@student.spbu.ru](mailto:st101520@student.spbu.ru)*

Перспективность изучения дисульфида вольфрама основывается на его физических свойствах, которые определяются диаметром трубок, типом свертки и структурой получаемых трубок [1]. Выявить численные значения физических свойств от полученной в результате эксперимента структуры возможно с помощью моделирования методом атомных потенциалов. Однако удовлетворительных параметров потенциалов, которые могли бы воспроизводить нанотрубки WSe<sub>2</sub>, в литературе не встречается, по этой причине возникает потребность в их подгонке.

В данной работе предлагается усовершенствованная методика подгонки парных потенциалов взаимодействия для одностенных трубок WSe<sub>2</sub>. Методика заложена в программу, полученную модернизацией пакета EZFF [2]. Суть работы программы заключается в минимизации погрешностей, вычисленных путем сравнения экспериментальных данных с рассчитанными значениями из функциональной зависимости параметров подгоняемых полей. Сперва подгонялись параметры силовых полей для объемных фаз (1T, 3R, 2H) и монослоя (1H), а затем среди полученных полей выбирались такие, которые корректно воспроизводят значения одностенных нанотрубок. В методику заложено использование эволюционного алгоритма NSGA-III. Такой выбор обусловлен возможностью алгоритма работать с большим числом подгоняемых параметров. В качестве расчетного модуля используется программа GULP [3]. Для точной калибровки параметров силового поля использовался градиентный спуск. В данной работе была совершена попытка автоматизации градиентной оптимизации путем сокращения числа оптимизируемых признаков и размера популяции данных. Распределение параметров силового поля, полученных после генетической оптимизации, семплировалось при помощи алгоритма Монте-Карло по схеме Марковской цепи. После чего при помощи Байесовского вывода была оценена статистическая значимость каждого параметра распределения. Основываясь на полученных результатах, можно предположить какие параметры можно замораживать при градиентной оптимизации, уменьшая таким образом размерность оптимизируемой выборки. В качестве альтернативного подхода использовался кластерный анализ данных при помощи самоорганизующейся карты Кохонена. Данный подход позволяет отобрать наилучших представителей из популяции, что значительно упрощает процесс фитинга параметров силовых полей.

Реализованная методика позволяет автоматизировать процесс подгонки параметров силового поля. В дальнейшем полученные результаты могут использоваться для создания простого интерфейса, который облегчит работу с программой пользователям, не имеющим опыта в программировании.

*Выражаю благодарность всему коллективу кафедры «Квантовой химии», в частности моему научному руководителю Бандуре Андрею Вилновичу.*

**Литература**

1. Zibouche N., Kuc A., Heine T. From layers to nanotubes: Transition metal disulfides TMS<sub>2</sub> // Eur Phys J B. – 2012. – Vol. 85, № 1. – P. 491
2. Krishnamoorthy A. et al. EZFF: Python library for multi-objective parameterization and uncertainty quantification of interatomic force fields for molecular dynamics // SoftwareX. – 2021. – Vol. 13. – P. 100663.
3. Gale J.D., Rohl A.L. The General Utility Lattice Program (GULP) // Mol Simul. – 2003. – Vol. 29, № 5. – P. 291–341.



**Фотоиндуцированная рекоординация в комплексах бис-аза-18-краун-6-содержащих диенонов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов**  
**Старостин Р.О.<sup>1,2</sup>, Фрейдзон А.Я.<sup>1</sup>, Громов С.П.<sup>1,2</sup>, Мельников М.Я.<sup>2</sup>**

Аспирант, 4 год обучения

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Химический факультет Московского государственного университета имени М. В.

Ломоносова, Москва, Россия

E-Mail: [star.roman-96@yandex.ru](mailto:star.roman-96@yandex.ru)

Бис(азакраун)содержащие диеноны привлекают внимание в качестве прототипов фотопереключаемых супрамолекулярных устройств и оптических молекулярных хемосенсоров благодаря своей способности связывать катионы металлов [1]. Явление рекоординации катиона металла в основном и возбужденном состоянии было обнаружено в краунсодержащих стироловых красителях и исследовано методом функционала плотности [2]. Было показано, что рекоординация связана с изменением конформации макроцикла, в результате которой катион либо связан со всеми гетероатомами азакраун-эфирного остатка, а краун-эфирный атом азота исключен из цепи сопряжения, либо связан только с атомами кислорода, а краун-эфирный атом азота остается в цепи сопряжения. Первый тип конформаций приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения комплекса, а для второго типа спектр поглощения мало отличается от спектра свободного красителя. Также было показано, что склонность к рекоординации зависит от соответствия размера катиона и размера полости макроцикла, а также от заряда иона. Сольватация катиона оказывает ключевое влияние на рекоординацию.

В данной работе методом DFT и TDDFT исследованы бис-аза-18-краун-6-содержащие диеноны (Рис. 1) и их комплексы с катионами  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ .

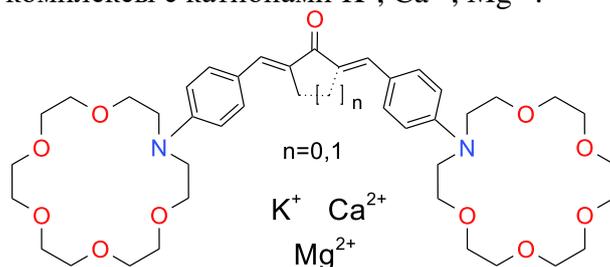


Рис. 1. Структура краунсодержащих диенонов циклоалканового ряда

Исследованы различные сольватные формы комплексов с катионами стехиометрии 1:1, 2:1, 3:1. Для  $Mg^{2+}$  с большой поверхностной плотностью заряда была показана возможность координации по карбонильному атому кислорода. Рекоординацию изучали как на поверхностях основного  $S_0$ , так и в возбужденном  $S_1$  состояниях. Обнаружено, что относительная глубина минимумов конформеров обоих типов определяется поверхностной плотностью заряда на катионе и геометрическим соответствием между катионом и полостью макроцикла. Изменение размера центрального цикла не приводит к существенным изменениям фотофизических свойств, поскольку мало искажает сопряжённую систему.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант. №22-13-00064).

### Литература

1. Volchkov V. V., Khimich M. N., Melnikov M. Ya., Egorov A. E., Starostin R. O., Fomina M. V., Gromov S. P. Photoinduced recoordination in the complexes of bis-aza-18-crown-6-containing dibenzylidenecyclobutanone with alkali and alkaline-earth metal cations // Mendeleev Commun. 2023. Vol. 33. No. 3. P. 380-384.
2. Freidzon A. Ya., Bagatur'yants A. A., Gromov S. P., Alfimov M. V. Reoordination of a metal ion in the cavity of a crown compound: A theoretical study Russ // Chem. Bull. 2008. Vol. 57. No. 10. P. 2045-2055.

## Квантово-химическое моделирование переноса протона в потенциально мезогенных комплексах на основе сульфокислот и производных пиридина Филиппов А.А.

Аспирант, 2 год обучения

Ивановский государственный университет, институт математики, информационных технологий и естественных наук, Иваново, Россия

E-mail: [a.filippov4498@gmail.com](mailto:a.filippov4498@gmail.com)

Системы, включающие ароматические сульфокислоты и анизотропные производные пиридина являются перспективными объектами для создания новых мезоморфных супрамолекулярных материалов. В работе [0] было показано, что такие системы обладают ЖК свойствами за счет формирования Н-комплексов, в которых возможен перенос протона с сульфогруппы на пиридиновый фрагмент благодаря особому геометрическому и электронному строению группы  $-\text{SO}_3\text{H}$ . В данной работе выполнено моделирование процесса переноса протона на примере 1,3-бензолдисульфокислоты и 4-пиридил-4'-алкилоксибензоата, а также выполнена геометрическая оптимизация и расчёт частот колебаний комплексов без переноса и с переносом протона с целью установления условий, характеристик и закономерностей протекания процесса переноса протона.

Выполнен конформационный поиск компонентов исследуемого комплекса (B3LYP/cc-pVTZ, Gaussian09 [0]). Наиболее энергетически выгодные конформеры были использованы для построения свободного Н-комплекса без переноса протона, после чего было рассчитана потенциальная функция переноса протона от сульфогруппы к атому азота пиридинового фрагмента. Полученная функция представлена на рисунке 1.

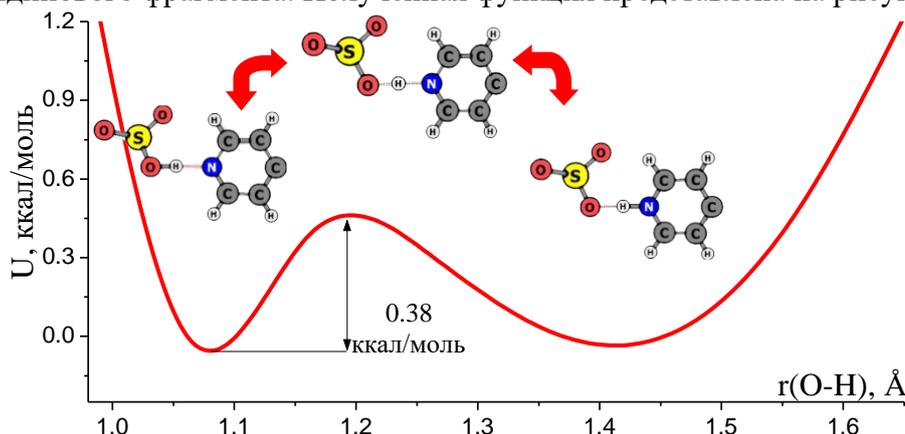


Рис. 1. Потенциальная функция переноса протона (показаны фрагменты комплексов)

Видно, что на ней имеется два минимума, соответствующих структурам комплексов без переноса протона и с переносом протона, при этом комплексы близки по энергии. Барьер перехода составил 0.38 ккал/моль. Расчёты с учётом влияния среды растворителя (этанола) в рамках модели РСМ приводят к стабилизации комплекса с переносом протона, при этом комплекс без переноса протона не соответствует минимуму на ППЭ. Кроме этого, нами проанализировано геометрическое строение подобных комплексов в кристаллической фазе, подавляющее большинство которых существует в форме с переносом протона с сульфогруппы на пиридил. Таким образом, квантово-химическое исследование подобных систем необходимо проводить с учетом влияния окружения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00091, <https://rscf.ru/project/22-73-00091/>

### Литература

1. Fedorov M.S., Giricheva N.I., Syrbu S.A., Belova E.A., Filippov I.A., Kiselev M.R. New supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals based on 4-alkylbenzenesulfonic acids and 4-pyridyl 4'-alkyloxybenzoates: Quantum chemical modeling and mesomorphic properties // J. Mol. Struct., 2021, Vol. 1244.
2. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.



## Апробация эмпирической зарядовой модели с последовательным учетом индуктивного эффекта и поляризации на лекарствовподобных молекулах

Фролов В.С., Шаймарданов А.Р., Шульга Д.А., Палюлин В.А.,

Аспирант, 1 год обучения

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 приближёнными способами воспроизведения зарядовой плотности молекул. Улучшение качества зарядов достигается за счет корректного учета различных физически осмысленных поправок (“электронных эффектов”). Ранее была выявлена естественная иерархия вкладов эффектов по важности [1]. В настоящее время ведутся исследования по явному учёту различных вкладов, в том числе поляризации [2]. При этом важно принимать во внимание корректность используемого описания и место эффекта в иерархии.

Ранее мы предложили метод ДРЭО+ПОЛ с последовательным учетом индуктивного эффекта и поляризации. В данной работе эта модель была апробирована на выборке лекарствовподобных молекул и сравнена с популярными зарядовыми моделями по качеству воспроизведения молекулярного электростатического потенциала (МЭП). Были изучены случаи, в которых одновременный учет поляризации и индуктивного эффекта дает значительное улучшение описания МЭП по сравнению с учетом одного лишь индуктивного эффекта.

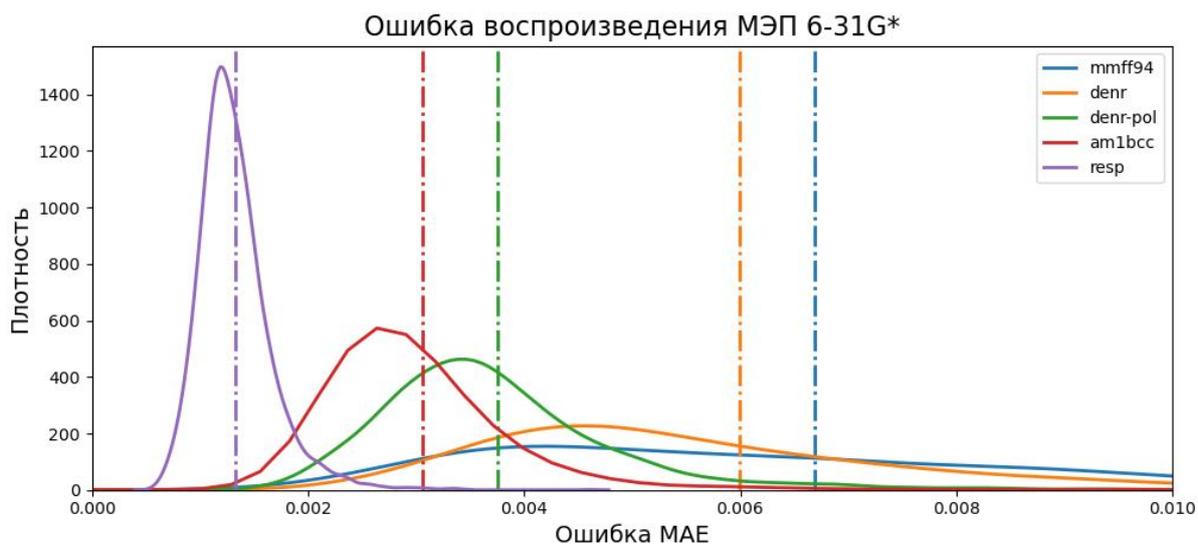


Рис. 1. Сравнение ДРЭО+ПОЛ с другими методами по качеству воспроизведению МЭП.

Полученные результаты показывают, что ДРЭО+ПОЛ даёт заряды близкие по качеству к полуэмпирическим методам (рис. 1), но требует меньших вычислительных затрат. Поскольку выборка молекул включала лекарствовподобные молекулы, ДРЭО+ПОЛ имеет перспективы применения для моделирования лиганд-рецепторных взаимодействий, для которых баланс между качеством и скоростью вычисления является важным ввиду большого размера соответствующих молекулярных систем.

### 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.



## Использование свёрточных нейронных сетей для решения практических задач порошковой рентгеновской дифракции

Хайбрахманов А.И.<sup>1</sup>, Дмитриенко А.О.<sup>2</sup>

Студент, 5 курс специалитета

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

<sup>2</sup>Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова, Москва, Россия

E-mail: [blackwood168@gmail.com](mailto:blackwood168@gmail.com)

Значительная часть задач обработки данных порошковой рентгеновской дифракции поддаётся автоматизации, однако некоторые этапы, такие как извлечение фона и определение параметров формы пика, требуют человеческого вмешательства. Свёрточные нейронные сети, архитектура которых нацелена на эффективное распознавание образов, способны решать подобные визуальные задачи. Целью данной работы является автоматизация этапов обработки данных порошковой рентгеновской дифракции с помощью свёрточных нейронных сетей.

Для генерации данных, необходимых для тренировки моделей машинного обучения, было разработано программное обеспечение [1] на языке Python. В качестве профильной функции выбрана модель Томпсона-Кокса-Хастингса [2], в качестве фона используются стандартные полиномы Чебышева. Для обучения нейронных сетей были сгенерированы дифрактограммы органических соединений. Было проведено сравнение эффективности адаптированных нами для одномерного случая архитектур глубокого обучения ResNet18 [3] и AlexNet, по результатам которого последняя является более точной. Показано, что архитектура глубокого обучения AlexNet после обучения на синтетических данных удовлетворительно предсказывает фон и параметры формы пика на реальных дифрактограммах, опубликованных в литературе.

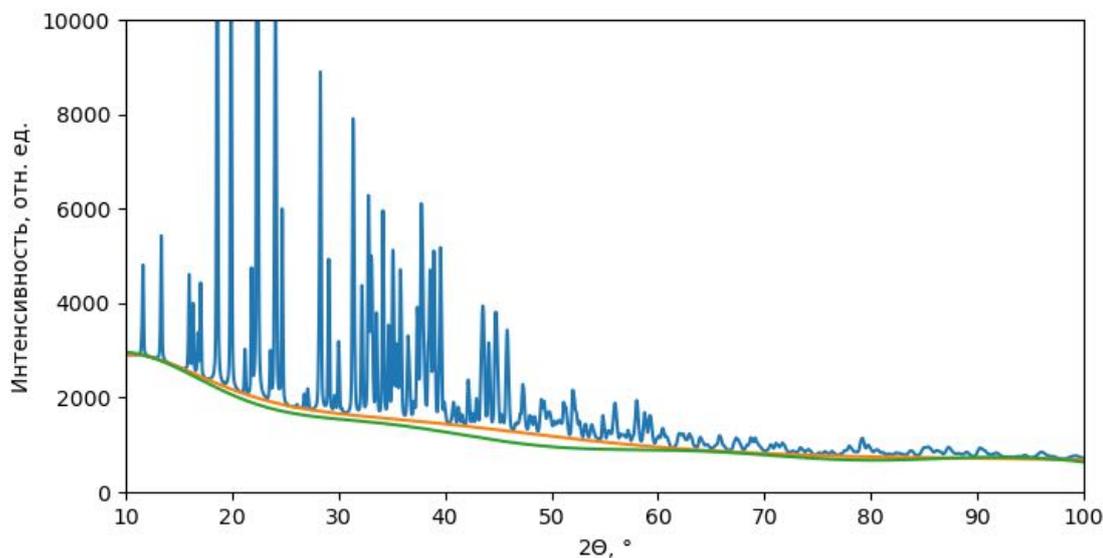


Рис. 1. Литературная дифрактограмма смешанного гидроцитрата  $\text{NaKHC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  [4] (синий), предсказанный (зеленый) и определённый методом Ритвельда (оранжевый) фон.

### Литература

- [https://codeberg.org/dmitrienka/pxrd\\_simulator](https://codeberg.org/dmitrienka/pxrd_simulator)
- P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // J. Appl. Cryst. 1987, Vol. 20. P. 79-83
- M. Shafiq, Z. Gu. Deep Residual Learning for Image Recognition: A Survey // Appl. Sci. 2022. Vol. 12.
- A. Rammohan, J. A. Kaduk. Sodium potassium hydrogen citrate,  $\text{NaKHC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  // Acta Cryst. E72. 2016. Vol. 72. P. 170-173.



## Theoretical investigation of alkaline and alkaline-earth metals complexation with dibenzocrown ethers in fluorinated diluents

Ostras A.S.<sup>1</sup>, Timoshenko V.V.<sup>2</sup>

2<sup>nd</sup> Year PhD Student

<sup>1</sup>Infochemistry Scientific Center, ITMO University, 191002 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup>St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

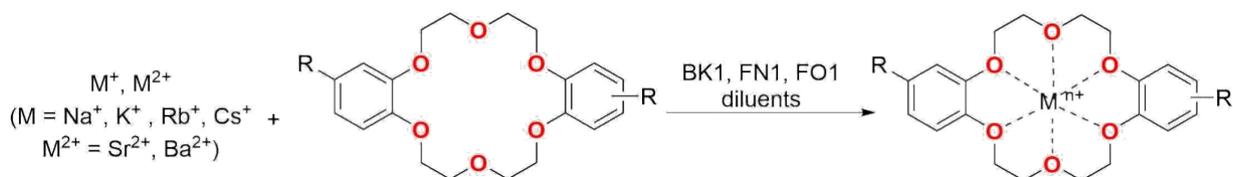
E-mail: [ostras@infochemistry.ru](mailto:ostras@infochemistry.ru)

Crown ethers are extensive class of macrocyclic compounds, which for a long time widely used in different spheres of chemical sciences, like chemical analysis, chromatography, radiochemistry, construction of ion-selective electrodes and organic synthesis. Due to presence of certain size inner cavity in structure, crown ethers have unique ability to form strong complexes with various alkali and alkaline-earth metals in different media, which commonly used for metals separation.

Especially complexation properties of crown ethers towards alkali and alkaline-earth metals have great importance for development of new separation techniques of radionuclides from high-level waste (HLW), mainly radiocesium <sup>137</sup>Cs and radiostrontium <sup>90</sup>Sr, that can easily accumulate in water resources and therefore provide high damage on humans' health and environment.

In this work we performed a quantum chemical modelling to study the complexation of different dibenzocrown ethers with different alkali and alkaline-earth metals in organic media. As complexing agents we considered 4,4'(5')-di-tert-butyl-dibenzo-18-crown-6 and dibenzo-21-crown-7 ethers and as both organic diluents and media, we considered bis-(2,2,3,3-tetrafluoropropyl)carbonate (BK-1), bis(2,2,3,3-tetrafluoroproxy)methane (FN-1) and 1-fluorooctane (FO-1); also, as media, we considered water. All calculations were carried out on density functional theory (DFT) level, which is a reliable and efficient electronic structure method for the supramolecular systems.

Our first main goal was to obtain the most possible structures of alkali and alkaline-earth complexes with crown ethers in water and organic solutions and evaluate their geometrical and electronic parameters. The second main goal was to study the thermodynamics of complexation process by determining stability constants of metal-crown complexes in different solutions.





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*)

Долженко Владимир Дмитриевич, *к.х.н., доц.*

Дорофеев Сергей Геннадиевич, *к.х.н., доц.*

Ерёмина Елена Алимовна, *к.х.н., доц.*

Верченко Валерий Юрьевич, *к.х.н., с.н.с.*

Казаков Сергей Михайлович, *к.х.н., с.н.с.*

Глазунова Татьяна Юрьевна, *к.х.н., ст. преп.*





## Синтез и структурная динамика координационных полимеров на основе пропионатов редкоземельных элементов

*Ануреева М.О.*

*Студент, 1 курс бакалавриата*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

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

Карбоксилаты металлов составляют большое семейство соединений, для которых реализуется богатое разнообразие кристаллических структур. Алифатические карбоксилаты РЗЭ, ввиду того что РЗЭ имеют относительно высокие КЧ и формируют разнообразные координационные окружения, оказываются особенно интересны с точки зрения строения и структурно-обусловленных свойств. В частности, многие из них существуют в виде координационных полимеров, демонстрирующих необычную структурную динамику, обусловленную вращением алифатических групп. Так, в недавних работах сотрудников лаборатории химии координационных соединений МГУ имени М.В. Ломоносова описан координационный полимер слоистого строения на основе моногидрата пропионата церия, существующий в виде двух политипов, для одного из которых наблюдается аномальное тепловое расширение с колоссальным отрицательным линейным КТР ( $-427 \text{ MK}^{-1}$ ) [1]. В связи с этим сформировалась необходимость исследовать схожие системы на предмет особенностей структурной динамики. Целью работы стала разработка методики синтеза слоистых координационных полимеров на основе пропионатов прочих РЗЭ начала ряда и поиск кристаллических фаз в данной системе, демонстрирующих необычную структурную динамику.

В процессе работы был произведен синтез моногидратов пропионатов РЗЭ состава  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ , ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), для которых совокупностью методов РФА, РСА и ТГА определены состав и строение. Отработана методика воспроизводимого синтеза моно- и поликристаллических образцов  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ , не содержащих примесей сольватов пропионатов РЗЭ иного состава. Согласно экспериментальным данным, соединения  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ , ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) представляют собой слоистые координационные полимеры, изоструктурные ранее полученному моногидрату пропионата церия. Соединение  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6]$  также является координационным полимером, однако по данным РСА отличается от  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ , ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) мотивом связывания металл-лиганд внутри структурных слоев. Для порошков  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ , ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) впервые выполнен политермический дифракционный эксперимент и определены параметры элементарной ячейки для разных температурных точек в диапазоне 100 – 300 К. Соединение  $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$  демонстрирует выраженное термическое расширение с колоссальным положительным ( $906 \text{ MK}^{-1}$ ) и отрицательным ( $-416 \text{ MK}^{-1}$ ) линейными КТР при температурах 190 – 210 К.

В рамках работы синтезированы новые слоистые координационные полимеры на основе пропионатов РЗЭ, которые, согласно данным рентгеновской дифракции при переменной температуре, демонстрируют анизотропное тепловое расширение с колоссальными линейными КТР. Первоочередной задачей дальнейшего исследования является синтез и исследование структурной динамики систем схожего строения на основе пропионатов прочих РЗЭ.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ N 22-73-10089.*

### Литература

1. Kendin M., Shaulskaya M., Tsybarenko D. Polytypism and Packing-Dependent Colossal Positive and Negative Thermal Expansion in a 2D Layered Cerium-Based Coordination Polymer // Cryst. Growth Des. 2024. Vol. 24. № 3. P. 1474–1484.





## Изучение квантовых точек сульфида цинка, полученных с использованием хлорцинкатных ионных жидкостей и сульфида натрия

Арефьев Александр Алексеевич

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: [superzuckermann2000@gmail.com](mailto:superzuckermann2000@gmail.com)

Ввиду своих необычных свойств, которые зависят от размера, квантовые точки являются перспективными материалами. Важность изучения наноматериалов закреплена распоряжением Правительства РФ № 3684-р от 31 декабря 2020 года. Ионные жидкости (ИЖ) могут выступать как стабилизаторы и прекурсоры в синтезе квантовых точек.

Целью данной работы было изучить влияние хлорцинкатных ИЖ на размер образующихся квантовых точек сульфида цинка, синтезированных путем их взаимодействия с сульфидом натрия.

Получали квантовые точки сульфида цинка взаимодействием эквимольных количеств ИЖ и сульфида натрия при комнатной температуре. Использовались пиридиновые ИЖ вида:  $[\text{PyC}_{16}\text{H}_{33}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$ ,  $[\text{PyC}_{12}\text{H}_{25}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$ ,  $[\text{PyC}_{10}\text{H}_{21}]\text{Cl}\cdot\text{ZnCl}_2$ ,  $[\text{PyC}_8\text{H}_{17}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$ ,  $[\text{PyC}_4\text{H}_9]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$ ,  $[\text{PyC}_4\text{H}_9]\text{Cl}\cdot\text{ZnCl}_2$ . Для оценки среднего размера наночастиц полупроводника по величине сдвига края фундаментального поглощения спектральным методом были записаны спектры поглощения в УФ-области зольей сульфида цинка.

Таблица 1 Данные УФ-спектроскопии о синтезированных квантовых точках сульфида цинка

№	Используемая ИЖ	$\lambda$ , нм	d, нм
1	$[\text{PyC}_{16}\text{H}_{33}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$	350	>34
2	$[\text{PyC}_{12}\text{H}_{25}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$	225, 241, 266	2,0; 2,2; 2,7
3	$[\text{PyC}_{10}\text{H}_{21}]\text{Cl}\cdot\text{ZnCl}_2$	315	5,0
4	$[\text{PyC}_8\text{H}_{17}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$	258	2,5
5	$[\text{PyC}_4\text{H}_9]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$	269, 298	2,8; 3,8
6	$[\text{PyC}_4\text{H}_9]\text{Cl}\cdot\text{ZnCl}_2$	311	4,6

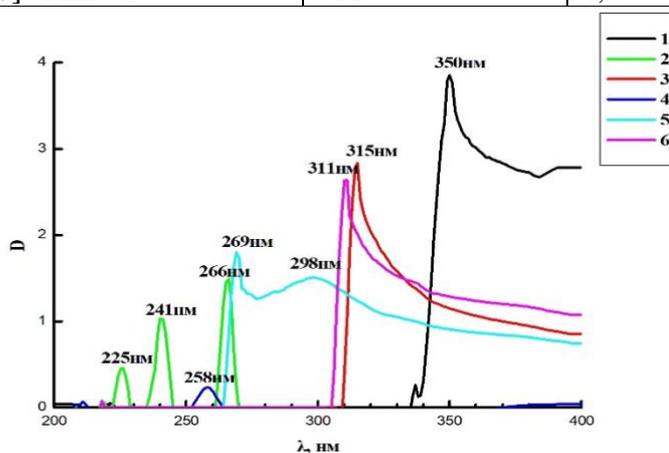


Рис. 1. УФ-спектры зольей квантовых точек сульфида цинка

При использовании всех ИЖ, кроме  $[\text{PyC}_{16}\text{H}_{33}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$ , размеры наночастиц сульфида цинка составляли менее 5 нм. Наименьшие размеры частиц были получены при использовании  $[\text{PyC}_{12}\text{H}_{25}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$ , что вероятно связано с наличием достаточно большого радикала у стабилизатора и его наибольшей, по сравнению с другими, поверхностной активностью, но при этом система получилась полидисперсной. Также можно сделать вывод, что отсутствие атома брома в анионе ИЖ приводило к получению наночастиц большего размера, вероятно, это связано с уменьшением размера аниона, что в свою очередь приводит к уменьшению размера двойного электрического слоя и уменьшению стабильности коллоидной системы.

**Селенит-хлориды состава  $M_2M'(SeO_3)_2Cl_2$ : поиск, синтез и исследование свойств****Астахов Н.В.<sup>1</sup>, Бердоносков П.С.<sup>2</sup>***Студент, 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*

В настоящее время среди исследований материалов, обладающих экзотическими свойствами, особое место занимают вещества обладающие низкоразмерным магнетизмом [1]. Такие соединения обладают не только фундаментальной привлекательностью из-за схожести их физики с поведением сверххолодных газов и сверхпроводников, но и предполагается практическое использование в производстве материалов с управляемым теплопереносом и в области квантовых компьютеров [2]. Однако, систематический поиск подобных фаз не производится. Перспективным является также не просто хаотичный перебор, а направленный синтез фаз, обладающих низкоразмерным магнетизмом. С этой точки зрения привлекательным является семейство фаз  $M_2M'(SeO_3)_2Cl_2$  ( $M=ШЦЗМ+Pb$ ,  $M'=d$ -металл). Наличие в структуре селенитной группировки, обладающей неподеленной стереохимически активной парой электронов, а также галогена, способствует к образованию рыхлых структур, позволяющих достигнуть низкоразмерной магнитной подсистемы. Целью данной работы является поиск и синтез фаз из данного семейства  $Sr_2M'(SeO_3)_2Cl_2$  ( $M'=Mn, Co, Ni, Cu$ ),  $Ba_2M'(SeO_3)_2Cl_2$  ( $M'=Co, Ni, Cu$ ),  $Pb_2M'(SeO_3)_2Cl_2$  ( $M'=Ni, Cu$ ), а также изучение их физических свойств.

Для синтеза образцов в зависимости от состава использовали методы: твердофазного спекания, газового транспорта и гидротермального синтеза с применением необходимых соответствующей стехиометрии прекурсоров: селенитов и хлоридов металлов. Чистоту образцов контролировали методом РФА.

В результате работы показано, что оптимальная температура для получения образцов составляет от 440 °С до 670 °С в зависимости от состава. Рентгенограммы порошков индцировали методом аналогии с известными фазами. Для полученных соединений проводили РСТА на монокристаллах, с порошков структуры уточняли методом Ритвельда. Установлено, что новые фазы кристаллизуются в разных структурных типах. Как предполагалось в постановочной части, полиэдры ионов 3d-металлов в них образуют подсистемы размерности 1D. ИК-спектры образцов свидетельствуют о наличии в структуре селенитной группы, а также о наличии колебаний Me-O-Se. Термический показал, что  $Sr_2Mn(SeO_3)_2Cl_2$  устойчив до 500 °С,  $Ba_2Cu(SeO_3)_2Cl_2$  – до 550 °С, а  $Ba_2Ni(SeO_3)_2Cl_2$  – до 640 °С. Для  $Sr_2M'(SeO_3)_2Cl_2$  ( $M'=Mn, Co, Cu$ ) и  $Ba_2Co(SeO_3)_2Cl_2$  провели первичную диагностику магнитных свойств, которая подтверждает наличие низкоразмерной магнитной подсистемы в структурах. При температуре  $T_N=3.01(2)$  К  $Sr_2Mn(SeO_3)_2Cl_2$  претерпевает антиферромагнитное упорядочение, которое наблюдается и на зависимости теплоемкости от температуры, для  $Sr_2Co(SeO_3)_2Cl_2$   $T_N=2.81(2)$  К, а  $Ba_2Co(SeO_3)_2Cl_2$  и  $Sr_2Mn(SeO_3)_2Cl_2$  не испытывают упорядочение вплоть до 2 К. В работе проводится сравнение структурных параметров новых фаз и родственных им, а также детальное рассмотрение магнитных свойств некоторых новых фаз.

**Литература**

1. Vasiliev, A., Volkova, O., Zvereva, E. et al. Milestones of low-D quantum magnetism. // npj Quant Mater. 2018. Vol. 3. 18.
2. Mishra, S., Catarina, G., Wu, F. et al. Observation of fractional edge excitations in nanographene spin chains. // Nature. 2021. Vol. 598. P. 287–292.



**Селенит-галогениды железа-РЗЭ: синтез, кристаллическая структура, магнитные свойства****Беларева М.А.<sup>1</sup>, Муртазов А.Ф.<sup>1</sup>, Лысенко К.А.<sup>1</sup>, Бердонос П.С.<sup>1</sup>, Моськин А.В.<sup>2</sup>***Студентка, 3 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва, Россия**E-mail: [miriam.belareva@chemistry.msu.ru](mailto:miriam.belareva@chemistry.msu.ru)*

В последнее время наблюдается повышенный интерес к низкоразмерным магнетикам. Так называют вещества, в которых магнитное взаимодействие происходит между отдельными ионами или их группировками. 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 для этой фазы показали, что до 2 К в соединении не наблюдается магнитных упорядочений, однако при  $\sim 6.7$  К наблюдается яркий пик на зависимости теплоемкости от температуры, что авторы связали с возможным «скрытым» антиферромагнитным упорядочением в подрешетках.

Целью нашей работы является поиск хлоридных и бромидных аналогов фазы  $\text{FeNd}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$  с другими РЗЭ. Предполагается изучить протяженность рядов с такой стехиометрией в зависимости от атома РЗЭ и проследить изменение свойств таких фаз.

Синтез проводили гидротермальным и ампульным методами. РФА полученных образцов показал, что фаза типа  $\text{FeLn}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$  образуется в случае хлоридов для  $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ . Бромидная фаза была обнаружена только для лантана.

Структуры  $\text{FeLa}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ ,  $\text{FeLa}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Br}$ ,  $\text{FeCe}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$  были изучены на монокристаллах. Показано, что новые соединения изоструктурны  $\text{FeNd}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$  и кристаллизуются в пространственной группе  $C2/c$ . Координационные полиэдры РЗЭ — десятивершинники  $\text{LnO}_{10}$  — связываются в слои через селенитные группы. Слои полиэдров железа образованы цепочками, в которых тетрагональные пирамиды  $\text{FeO}_4\text{Cl}$  связаны друг с другом через селенитные группы.

Рентгенограммы соединений  $\text{FeLn}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ) были проиндексированы в предположении аналогии. В ряду  $\text{La} - \text{Nd}$  объем элементарной ячейки уменьшается в соответствии с  $f$ -сжатием. По этой причине бромидная фаза образуется только для самого крупного катиона —  $\text{La}^{3+}$ .

Для соединения  $\text{FeLa}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$  были измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости и полевые зависимости намагниченности. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в области высоких температур описывается законом Кюри-Вейсса с отрицательной температурой Вейсса =  $-32$  К, что подразумевает преимущественно антиферромагнитное взаимодействие в данной системе, и имеет локальный максимум при 15 К, который описывается моделью гейзенберговской антиферромагнитной цепочки со спином 5/2. Таким образом, экспериментальные данные показывают, что в случае  $\text{FeLa}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$  магнитное поведение подрешетки из ионов  $\text{Fe}^{3+}$  не описывается 2D сеткой, как это предполагалось в литературе для аналогичной фазы с неодимом.

**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



**Пентафторпропионаты редкоземельных элементов: синтез, структура и свойства****Блинникова Д.А.***Студент, 4 курс бакалавриата**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [d.blinnikova@gmail.com](mailto:d.blinnikova@gmail.com)*

Карбоксилаты редкоземельных элементов проявляют разнообразие структурных форм, среди которых важно отметить изолированные биядерные молекулы (например биядерные гидраты перфторкарбоксилатов РЗЭ  $[\text{Y}_2(\text{pfp})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ ) и 1D-координационные полимеры ( $[\text{Sc}(\text{tfa})_3]$ ,  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]$ ). В целом, образование координационных полимеров (координационных соединений цепочечного, слоистого или каркасного строения, в которых ионы металла связаны мостиковыми органическими лигандами) характерно для карбоксилатов РЗЭ. Предыдущие исследования показали, что такие вещества демонстрируют особые физические свойства, в том числе температурно-индуцируемые структурные превращения. Цель работы – синтез, исследование структуры и свойств пентафторпропионатов редкоземельных элементов.

На первом этапе был проведён синтез пентафторпропионатов РЗЭ: скандия, иттрия и ряда лантанидов (Gd-Lu), проведён термогравиметрический анализ и рентгенофазовый анализ (в том числе при переменной температуре) для  $[\text{Ln}_2(\text{pfp})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ . Установлено, что для элементов легче гадолиния  $[\text{Ln}_2(\text{pfp})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$  кристаллизуются в новом неизвестном структурном типе. Термическая дегидратация  $[\text{Ln}_2(\text{pfp})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$  происходит при температуре 80-130 °С, полное разложение до фторидов  $\text{LnF}_3$  – при температуре 280-300 °С. Установлена кристаллическая структура  $[\text{Sc}(\text{pfp})_3]$ . Показано, что в промежутке 400-130K дегидратированные  $[\text{Ln}(\text{pfp})_3]$  изоструктурны  $[\text{Sc}(\text{pfp})_3]$ , а ниже 130K происходит структурный фазовый переход с понижением симметрии.

На втором этапе был осуществлён синтез смешаннометаллических пентафторпропионатов Tb-Eu. Установлено, что из-за различий в кристаллической структуре совместная кристаллизация  $[\text{Tb}_2(\text{pfp})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Eu}_2(\text{pfp})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$  из растворов в ацетонитриле приводит к выделению двухфазной смеси. Введение дополнительного нейтрального лиганда позволило получить однофазные соединения  $[\text{Ln}_2(\text{pfp})_6(\text{diglyme})_2]$  (Ln = Eu, Tb в соотношении 10:90, 5:95, 1:99). Были получены данные ТГА и политермической порошковой рентгеновской дифракции, показавшие отщепление нейтрального лиганда и получение соединения  $[\text{Ln}(\text{pfp})_3]$ , изоструктурного  $[\text{Tm}(\text{pfp})_3]$ .

**Литература**

1. Shevchenko A. et al. Single-Source Precursors for Chemical Solution Deposition of Up-Converting  $\text{NaLnF}_4$  Thin Films // *Metals (Basel)*. 2022. Vol. 12, № 3. P. 1–16.
2. Boyle T.J. et al. Structural Properties of the Acidification Products of Scandium Hydroxy Chloride Hydrate // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 24. P. 11831–11841.
3. Tsybarenko D. et al. One-dimensional coordination polymers of whole row rare earth tris-pivalates // *J. Solid State Chem.* 2018.





## Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства фторотрифторацетатов РЗЭ

Болтков Е.Д.<sup>1</sup>, Белоусов Ю.А.<sup>1</sup>, Лермонтова Э.Х.<sup>2</sup>, Гончаренко В.Е.<sup>3</sup>, Глазунова Т.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 общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва,  
Россия

E-mail: [mr.boltkov@icloud.com](mailto:mr.boltkov@icloud.com)

Синтезировано и охарактеризовано несколько рядов фторотрифторацетатов РЗЭ. В основе кристаллической структуры каждого из соединений – фрагмент, исследуемый в нашей лаборатории, ромбододекаэдр  $\{Ln_6F_8\}$  [1]. В литературе соединения, содержащие данный фрагмент, освещены слабо и часто их получают случайно [2,3]. Ионы металла в ромбододекаэдре попарно соединены двенадцатью бидентатными трифторацетат-анионами. Эти соединения представляют, во-первых, фундаментальный интерес для кристаллохимии, а во-вторых, практический интерес – получение устойчивых в широком температурной интервале (до 250–300°C) люминесцентных материалов с выдающимися характеристиками (ввиду жесткости структуры и отсутствия связей-тушителей).

В данной работе продемонстрирована потенциальная возможность существования фрагмента  $\{Ln_6F_8\}$  для широкого ряда лантанидов (Pr – Yb). Использование катионов различных щелочных металлов позволяет управлять размерностью образующихся соединений (1D, 2D и 3D). Проверена и подтверждена возможность использования диоксана для образования протяженных структур.

Показано, что введение азотсодержащих ароматических противоионов (пиридин, акридин, фенантролин, хинолин) приводит к образованию 0D кристаллических структур. Наличие в соединениях сопряженных систем увеличивает квантовый выход люминесценции.

Продемонстрирована возможность замещения аксиальных молекул трифторуксусной кислоты и вода на молекулы пиридина. Это достигается посредством растворения соединений с ароматическими катионами и последующей кристаллизацией из пиридина. Использование смеси воды и пиридина приводит к заполнению аксиальных позиций обеими молекулами растворителей, что может открывать путь к сенсорному применению этих комплексов. В отсутствие катионов щелочных металлов и протонированных азотистых оснований наблюдается образование соединений, в которых ионы лантанидов не только входят в состав ромбододекаэдров  $\{Ln_6F_8\}$ , но и участвуют в связывании таких юнитов в цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-72-10034.

### Литература

1. Boltkov E.D. et al. Collection of abstracts of the conference “Crystallochemical aspects of the creation of new materials: theory and practice” / ed. Shvanskaya L.V. Moscow: KDU, Moscow, 2021. Vol. 8. 36–37 p.
2. Ling B.-K. et al. Terbium-fluorido cluster: an energy cage for photoluminescence // Chem. Commun. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 56, № 64. P. 9130–9133.
3. Morsbach F. et al. Oxidation of europium with ammonium perfluorocarboxylates in liquid ammonia: pathways to europium(II) carboxylates and hexanuclear europium(III) fluoridocarboxylate complexes // Dalt. Trans. 2022. Vol. 51, № 12. P. 4814–4828.



**Направленный синтез стеклокерамического материала, содержащего нанокристаллы  $\text{NaYF}_4$ , допированные ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$** **Бычков Е.Д., Дроздов А.А.***Студент, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [evgenii.bychkov@chemistry.msu.ru](mailto:evgenii.bychkov@chemistry.msu.ru)*

Стеклокерамические материалы являются перспективными материалами для применения в твердотельных лазерах, оптических хранилищах данных, многоцветных дисплеях, биофотонике и оптоэлектрических приборах. Стеклокерамические материалы обладают высокой химической и физической стабильностью, узкой шириной излучения, по сравнению с органическими люминофорами. Одним из направлений развития данного класса материалов является повышение эффективности апконверсии и изучение влияния содержания различных веществ на кристаллизацию и люминесцентные характеристики стеклокерамики. В настоящий момент времени наиболее эффективной является семикомпонентная система  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-YF}_3\text{-NaF-YbF}_3\text{-ErF}_3$ .

Нами была получена серия из семи стекол с расчетным составом  $(60-x)\text{SiO}_2\text{-xAl}_2\text{O}_3\text{-10Na}_2\text{O-6,24YF}_3\text{-22NaF-1,6YbF}_3\text{-0,16ErF}_3$ . ( $x \in [0;15]$ ) и два образца стекла с заменой оксида алюминия на оксид галлия(III) и оксид индия(III).

Методом синтеза была выбрана высокотемпературная плавка стекла с последующей его выработкой на металлическую плиту. На первой стадии подготавливали шихту, путем смешения диоксида кремния, оксида алюминия, карбоната натрия, фторида натрия, фторида иттрия, фторида иттербия(III) и фторида эрбия(III) с последующей гомогенизацией и измельчением в ступочной мельнице. Опытным путем установили, что данная фторидная система активно разрушает алундовые тигли, исходя из этого в дальнейшем для варки стекла использовали платиновый тигель.

Исходные вещества могут содержать влагу, которая при нагревании может взаимодействовать со фторидами с выделением фтороводорода, который разрушает нагревательные элементы печи, материалом которых является дисилицид молибдена. Перед варкой стекла шихту сушили в муфельной печи при температуре 500°C в течение 1 часа. Далее шихту сразу помещали в высокотемпературную печь, варку производили при температуре 1550°C в течение 10 часов. Полученный расплав вырабатывали на заранее подготовленную металлическую пластину и отжигали в муфельной печи при температуре 450°C в течение 15 минут.

Методом РФА анализа установили, что в серии стеклокерамических материалов, содержащих оксид алюминия, выделяется фаза кубического  $\text{NaYF}_4$ , допированного ионами РЗЭ, в то же время подтвердили выделение гексагональной фазы  $\text{NaYF}_4$  в образце, содержащем оксид галлия(III).

Методом сканирующей электронной микроскопии подтвердили равномерное образование сферических наночастиц размерами от 20 до 50 нм.

Спектры люминесценции получили при возбуждении лазером с длиной волны 980нм. Максимумы излучения обнаружили при длинах волн 540-560нм и 650-670нм. Вторичная термообработка приводит к повышению интенсивности излучения.

Повышение содержания оксида алюминия приводит к ускорению процесса кристаллизации  $\text{NaYF}_4$ .





**Синтез, оптические и электрохимические свойства и электронная структура циклометаллированных комплексов Ru(II) с 1-бензил-2-арил-5-метилбензимидазолами**

**Верзун С.А.<sup>1</sup>, Лаврова М.А.<sup>1</sup>, Мишурицкий С.А.<sup>1</sup>, Феоктистова А.В.<sup>1</sup>, Сиротин М.А.<sup>1,2</sup>**

*Студент, 3 курс специалитета*

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

<sup>2</sup>*Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия*

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

Полипиридиновые комплексы Ru(II) используются в качестве фотосенсибилизаторов в ячейках Гретцеля, и показывают отличные результаты благодаря своим преимуществам. Но стандартные красители, содержащие монодентатные -NCS лиганды лабильны, поэтому время работы ячейки недостаточно для их коммерческого использования. Для повышения устойчивости можно ввести в комплекс циклометаллированный фрагмент (пятичленный цикл с ковалентной связью Ru-C), однако это приведет к ухудшению характеристик комплексов. Поэтому актуальной задачей является разработка методов направленного изменения электронной структуры комплексов.

Ранее при исследовании комплексов Ru(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 процесс является паразитным, и в качестве способа решения этой проблемы мы предлагаем ввести в бензимидазольный фрагмент донорный заместитель – -CH<sub>3</sub> группу.

Получены комплексы Ru(II) [Ru(dmdcbp)<sub>2</sub>L]PF<sub>6</sub>, где dmdcbp = *диметилловый эфир* 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина, L = 1-бензил-2-(4-R-фенил)-5-метилбензимидазол (R = -NO<sub>2</sub>, -H, -NMe<sub>2</sub>), 1-бензил-2-(3,4-R'-фенил)-5-метилбензимидазол (R' = -OMe) [2].

Полученные лиганды и комплексы охарактеризованы ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией. Исследовано оптическое поглощение, люминесценция, определены ОВП полученных комплексов, а также проведен рентгеноструктурный анализ монокристаллов некоторых из полученных комплексов. Выяснилось, что введение донорных заместителей в арильный фрагмент лиганда приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения и испускания. Все полученные соединения проявляют фосфоресценцию в ближней ИК-области (800-950 нм), что подтверждено путем регистрации кривых затухания люминесценции при комнатной температуре и при 77К.

Проведены квантово-химические расчеты соединений в газовой фазе, согласно которым НСМО комплексов преимущественно расположена на N<sup>^</sup>N-лиганде. Вклад d-орбиталей Ru в ВЗМО уменьшается с увеличением донорности заместителя. При увеличении донорности заместителя в бензимидазольном фрагменте лиганда энергии ВЗМО и НСМО увеличиваются, но для НСМО это увеличение незначительно. Введение акцепторного заместителя (NO<sub>2</sub>-группы) значительно увеличило ОВП комплекса. Введение -CH<sub>3</sub> группы в бензимидазольный фрагмент не оказало ощутимого влияния на свойства комплекса.

### 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.
2. Lavrova M. A. et al. Fine-Tuning of the Optical and Electrochemical Properties of Ruthenium (II) Complexes with 2-Arylbenzimidazoles and 4, 4'-Dimethoxycarbonyl-2, 2'-bipyridine //Molecules. 2023. Т. 28. №. 18. С. 6541.



## Формирование электролитических осадков свинец-висмут из трилонатных растворов

Воронин И.А.<sup>1,2</sup>, Сотничук С.В.<sup>2</sup>, Колесник И.В.<sup>1,2</sup>, Напольский К.С.<sup>1,2</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, факультет наук о материалах, Москва, Россия

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

Нанокристаллические материалы, содержащие свинец и висмут, перспективны для создания логических элементов сверхпроводящей наноэлектроники. Среди сплавов Pb-Bi наибольший интерес представляет интерметаллическое соединение состава  $Pb_7Bi_3$  ( $\epsilon$ -фаза) с широкой областью гомогенности (от 27 до 35% Bi), поскольку оно имеет устойчивость к механическим деформациям и обладает большей температурой перехода в сверхпроводящее состояние (8.4 К) в сравнении с чистым свинцом (7.2 К). Одним из способов получения подобного сплава является электроосаждение из раствора смешанного электролита, содержащего ионы обоих металлов. В настоящей работе проведен анализ особенностей роста осадков Pb-Bi из трилонатного электролита и установлены параметры регистрации квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии (ИВА) с использованием стеклоуглеродного вращающегося дискового электрода для совместного определения Pb и Bi. На основе зависимостей состава осадков от концентрации компонентов в электролите подобраны условия осаждения, позволяющие сформировать интерметаллид  $Pb_7Bi_3$ , перспективный для дальнейшего изучения физических свойств.

Оптимальными параметрами ИВА, подходящими для определения содержания висмута и свинца при совместном присутствии в диапазоне концентраций  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  М являются: время очистки 100 с, потенциал электроконцентрирования  $-0.6$  В, время электроконцентрирования 150 с, частота квадратной волны 25 Гц, изменение потенциала с амплитудой 20 мВ и шагом 2.5 мВ. Показано, что содержание висмута в осажденной пленке увеличивается с ростом его концентрации в трилонатном электролите, в котором одновременно присутствуют нитраты висмута и свинца (рис. 1а). При потенциале осаждения  $-1.0$  В относительно Ag/AgCl электрода сравнения из электролита состава 18.4 мМ  $Pb(NO_3)_2$ , 0.8 мМ  $Bi(NO_3)_3$ , 24.6 мМ ЭДТА- $Na_2$  и 625 мМ  $NaNO_3$  происходит преимущественно осаждение фазы  $Pb_7Bi_3$  (рис. 1б,в). Найденная корреляция состава электролита и состава осадка может быть использована для направленного синтеза пленок и наноструктур в системе Pb-Bi с заданным соотношением компонентов, в том числе для получения  $\epsilon$ -фазы со сверхпроводящими свойствами.

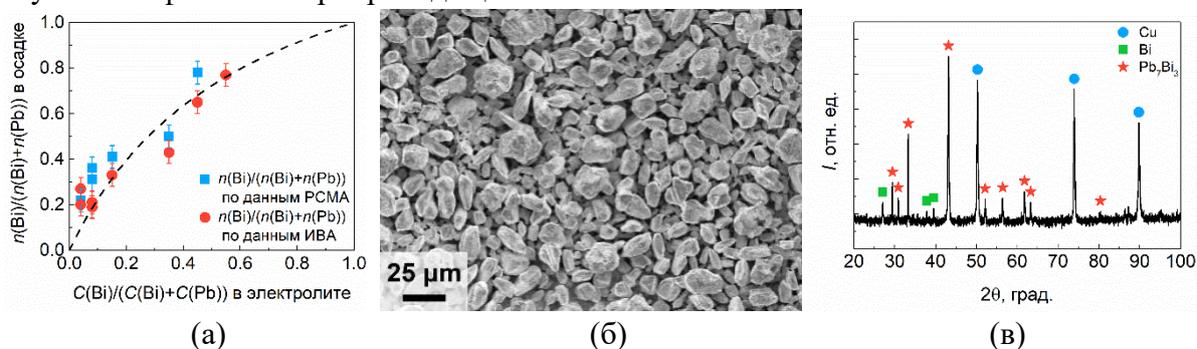


Рис. 1. Мольная доля висмута в электролитическом осадке в зависимости от мольной доли висмута в суммарном содержании свинца и висмута в электролите, определенные методами РСМА и ИВА (а), РЭМ-изображение поверхности осадка, содержащего 27 ат. % Bi (б) и его рентгенограмма (в).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 24-23-00450.

## Синтез, структура и термическое поведение металл-органических каркасов на основе терефталатов лантанидов

Воропаева А.С., Шаульская М.Д.

Студентка, 1 курс специалитета

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

E-mail: [voropaeva.lika@bk.ru](mailto:voropaeva.lika@bk.ru)

Металл-органические каркасы (Metal-Organic Frameworks, MOF'ы) впервые были получены в конце 20 века, и на данный момент занимают своё уникальное место в современном материаловедении. MOF'ы представляют собой пористые материалы, состоящие из ионов или кластеров металлов, связанных между собой органическими молекулами - линкерами. MOF'ы используются в качестве катализаторов, как материалы для хранения и разделения газов, доставки лекарств, обнаружения ионов и крупных молекул и т.д. Соответственно, одна из наиболее важных для прикладных задач характеристик MOF'ы – пористость.

Однако, обычно большие пустоты в структуре MOF'ы заняты так называемыми молекулами-гостями. Особый интерес представляет изучение взаимодействия хозяин-гость в MOF'ы, а также влияние молекул-гостей на структуру каркаса. В настоящей работе проведен синтез и исследовано термическое поведение двух новых различных каркасов на основе терефталата диспрозия - анионный  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Dy}(\text{BDC})_2(\text{DMF})](\text{H}_2\text{O})$  и нейтральный  $[\text{Dy}_2(\text{BDC})_3(\text{DMA})_2]$ , где BDC - терефталат-анион, DMF – диметилформамид, DMA - диметилацетамид. Совокупностью методов ТГА и *in situ* эксперимента по политермической рентгеновской дифракции подробно изучены структурные превращения, происходящие при термической активации каркасов (освобождению пор от молекул-гостей).

Кроме того, получены смешанно-лантанидные каркасы изоструктурные нейтральному  $[\text{Dy}_2(\text{BDC})_3(\text{DMA})_2]$  составов  $(\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Dy}_{1-x-y})_2(\text{BDC})_3(\text{DMA})_2$  и  $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2(\text{BDC})_3(\text{DMA})_2$ . Данные каркасы рассматриваются как потенциальные люминесцентные материалы.

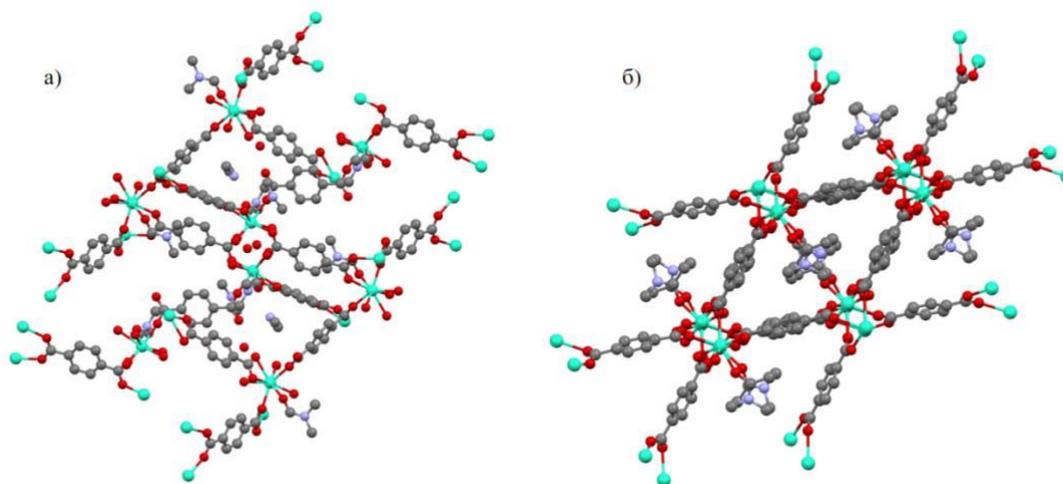


Рис.1 Фрагмент кристаллической структуры каркасов:

а)  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Dy}(\text{BDC})_2(\text{DMF})](\text{H}_2\text{O})$ ; б)  $[\text{Dy}_2(\text{BDC})_3(\text{DMA})_2]$ .

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №22-73-10089).

**Синтез, состав и свойства электроосажденных сплавов системы Fe–Co–P****Галикберова М.Р., Фишгойт Л.А.***Студент, 2 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [milana.galikberova@gmail.com](mailto:milana.galikberova@gmail.com)*

Электроосаждение является одним из ведущих методов синтеза тонких плёнок металлов и их сплавов благодаря своей эффективности и универсальности. Данным методом могут быть получены сплавы с различными свойствами, имеющие большое промышленное применение в металлообработке, оптике и производстве микроэлектронных устройств. Возможность регулирования времени проведения синтеза и скорости тока при осаждении позволяет создать покрытия с равномерным распределением плотности материала, особыми микро- и нанометровыми характеристиками.

В качестве объекта исследования были взяты гальванические пластины Fe–Co–P, нанесённые из растворов, содержащих Fe(II), Co(II) с добавками  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ . Синтез проводился в гальваностатическом режиме при различных плотностях тока от 15 до 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Элементный состав полученных образцов оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа, фазовый состав -- методом рентгенофазового анализа. Электроосаждение проводилось на медную подложку при двух значениях pH: 4 и 1. При увеличении pH от 1 до 4 массовые содержания меди и кислорода уменьшались, что свидетельствует о росте толщины покрытия, а также об уменьшении продуктов недовосстановления в его составе. Поверхность оценивалась визуально -- посредством микрофотографии при 1200 - кратном увеличении. При увеличении плотности катодного тока осаждения увеличивается растрескивание поверхности вследствие накопленных микронапряжений. Таким образом выявлены оптимальные параметры осаждения: плотность тока - 15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , время осаждения 10 минут, pH = 4, температура комнатная. В данных условиях был получен сплав состава: 55.5 масс. % Fe, 38.2 масс. % Co, 6.3 масс. % P.

Фазовый состав соединения представляет собой  $\text{Fe}_7\text{Co}_3$ , тип кристаллической ячейки — ОЦК. Отклонения значений периода решётки от табличных в пределах ошибки метода.

Коррозионные измерения проводили по стандартной методике, сдвигая потенциал из катодной в анодную область относительно стационарного значения. В качестве рабочего раствора был выбран 9,926 г/л NaCl + 3,416 г/л  $\text{MgCl}_2$ . Перестраивая полученные зависимости в логарифмических координатах, оценили плотность коррозионного тока. Показано, что плотность серии образцов, синтезированных при pH = 1, выше, чем образцов, синтезированных при pH = 4. Также имеется тенденция к возрастанию тока коррозии с повышением плотности тока осаждения сплава. Данный факт объясняется морфологией поверхности. Выше было указано, что с возрастанием плотности тока осаждения увеличивается растрескивание поверхности сплава, что и приводит к возрастанию коррозионного тока.

Синтезирована серия сплавов системы Fe–Co–P методом электроосаждения из растворов, содержащих ионы указанных элементов. На основании элементного анализа определён оптимальный состав сплава, имеющий достаточную толщину и не содержащий продуктов недовосстановления. Проведена оценка фазового состава сплава, представляющего интерметаллид состава  $\text{Fe}_7\text{Co}_3$ . Коррозионные свойства синтезированных сплавов зависят в большей степени от морфологии поверхности, нежели от состава. Чем выше поверхностное растрескивание, тем выше плотность коррозионного тока.





## Сенсорные свойства нанокристаллического $\text{TiO}_2$ , легированного Nb(V) и модифицированного элементами платиновой группы

Гребенкина А.А., Хисметов А.М., Кривецкий В.В.

Студент, 4 курс специалитета

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

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

Диоксид титана представляет интерес в качестве оксидной матрицы материала для газовых сенсоров благодаря высокой стабильности его характеристик. Однако высокое электрическое сопротивление ограничивает его повсеместное использование. Легирование Nb(V) в количестве 4 мол. % позволило существенно увеличить электропроводность материала и облегчить работу с газовым сенсором на его основе [1]. В данной работе проведена дальнейшая модификация материала  $\text{TiO}_2\text{-4Nb}$  элементами платиновой группы.

Диоксид титана с 4 мол. % Nb(V) был получен методом распылительного пиролиза в пламени. Порошки были пропитаны растворами ацетилацетонатов Pt, Pd, Ru в этаноле для получения материалов  $\text{TiO}_2\text{-4Nb-1Pt}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-4Nb-1Pd}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-4Nb-1Ru}$ , соответственно (содержания Pt, Pd, Ru 1 масс. %). Пропитанные порошки были медленно нагреты до 500 °C и отожжены в течение 10 часов. Материалы охарактеризованы методом рентгенофазового анализа. Сенсор на основе  $\text{TiO}_2\text{-4Nb-1Pd}$  продемонстрировал выраженную низкотемпературную чувствительность по отношению к сероводороду, а  $\text{TiO}_2\text{-4Nb-1Pt}$  - чувствительность к летучим органическим соединениям в областях температур 200-300 °C (рис.1).

Процессы, происходящие при взаимодействии сероводорода с поверхностью материала  $\text{TiO}_2\text{-4Nb-1Pd}$ , изучены методами in-situ DRIFT-спектроскопии и термопрограммируемой десорбции  $\text{H}_2\text{S}$ .

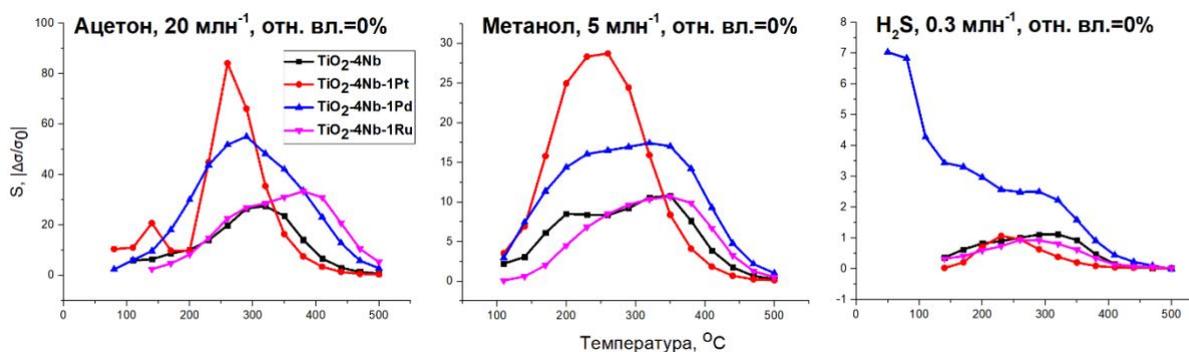


Рис. 1. Графики зависимостей сенсорных сигналов от температуры по отношению к ацетону, метанолу и сероводороду для различных материалов

Исследовано влияние влажности на сенсорные свойства материала с палладием по отношению к сероводороду. В присутствии паров воды значения сенсорных откликов остаются выраженными в низкотемпературной области.

### Литература

1. Kuranov D. et al. Gas sensing with Nb(V) doped nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ : Sensitivity and long-term stability study // Sensors and Actuators B: Chemical. 2023. Vol. 396. P. 134618.





**SnO<sub>2</sub>, синтезированный пероксидным методом: морфология, свойства поверхности и процессы, формирующие сенсорный отклик при детектировании CO**  
*Добровольский А.А.<sup>1,2</sup>, Михайлов А.А.<sup>2</sup>, Платонов В.Б.<sup>1</sup>, Приходченко П.В.<sup>2</sup>,  
Румянцева М.Н.<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 общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*

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

2D оксидные материалы являются крайне перспективными для применения в газовых сенсорах. Однако их получение представляет собой нетривиальную задачу, требующую разработки новых подходов к синтезу. Одним из интересных современных направлений является пероксидный метод синтеза, позволяющий получать нанокристаллические оксидные материалы с контролируемой морфологией и высокой удельной площадью поверхности. Синтез SnO<sub>2</sub> в одном из вариантов данного метода включает в себя стадию растворения  $\alpha$ -SnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O в водном растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>, после которой образуется золь пероксостанната аммония (ПСА). В результате осаждения ПСА и последующей высокотемпературной обработки образуется SnO<sub>2</sub> с малым размером кристаллитов и морфологией, отличающей его от обычных нанокристаллических материалов на основе SnO<sub>2</sub>. При использовании в рамках пероксидного метода двумерных подложек, на которые можно осадить ПСА, можно получать нанокристаллические оксидные материалы с 2D морфологией.

В данной работе в результате осаждения золя ПСА под действием аммиака и последующей высокотемпературной обработки в течение 24 ч при 300 и 500 °С получали образцы SnO<sub>2</sub> с 3D и 2D (впервые с использованием оксида графена в качестве подложки для золя ПСА) морфологией. Различия в морфологии полученных образцов SnO<sub>2</sub> подтвердили изображения СЭМ. Согласно РФА, единственной кристаллической фазой во всех образцах оказался касситерит. Для всех 3D образцов с увеличением температуры отжига обнаружили повышение величины ОКР и падение удельной площади поверхности, определенной методом БЭТ. Для 2D материалов при увеличении температуры отжига не наблюдали значимых изменений в этих параметрах микроструктуры. Методами КР-спектроскопии и ТПВ Н<sub>2</sub> показали высокий дефицит кислорода в 3D образцах, выдерживавшихся при 300 °С. При повышении температуры отжига до 500 °С обнаружили его снижение. Для 2D образцов вне зависимости от температуры синтеза дефицит кислорода практически не наблюдали.

2D SnO<sub>2</sub>, полученный при 300 °С, практически не демонстрирует сенсорный отклик по отношению к CO. Это может быть связано с отсутствием в его структуре дефицита кислорода и, как следствие - кислородных вакансий, необходимых для хемосорбции атмосферного кислорода, участвующего в окислении CO при температурах ниже 300 °С. Наибольшая величина отклика для образцов 3D SnO<sub>2</sub>, полученных при 300 °С, соответствовала температуре 240 °С. Повышение температуры синтеза до 500 °С привело к исчезновению сенсорного отклика у 3D образцов SnO<sub>2</sub> при температурах ниже 300 °С, что может быть связано как с уменьшением удельной площади поверхности, так и со снижением числа кислородных вакансий. Все образцы SnO<sub>2</sub>, синтезированные при 500 °С, демонстрировали максимальный сенсорный отклик при температуре 400 °С, при этом для 2D SnO<sub>2</sub> была получена та же величина сенсорного отклика, что и для 3D SnO<sub>2</sub>, синтезированного пероксидным методом. Это может быть связано со сменой основного процесса, формирующего сенсорный отклик, на взаимодействие по механизму Марса - ван Кревелена, при реализации которого окисление CO происходит с участием кислорода кристаллической структуры SnO<sub>2</sub>. При этом отсутствие хемосорбированного кислорода на поверхности 2D SnO<sub>2</sub>, в отличие от низких температур, не сказывается на сенсорных свойствах.



**Катодный материал на основе  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  для анод-поддерживающих среднетемпературных ТОТЭ***Добровольский Ю.О.<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, 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)*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются высокоэффективными и экологичными альтернативными источниками энергии, предназначенными для коммерческого применения в различных сферах. Одной из основных задач в области развития ТОТЭ является снижение температуры эксплуатации таких устройств. Однако при переходе к среднетемпературному интервалу (600–800°C) происходит рост омических и поляризационных потерь топливной ячейки и снижение кинетики окислительно-восстановительных процессов на электродах, что приводит к уменьшению выходной мощности ТОТЭ.

В данной работе рассмотрен вариант снижения омических потерь за счет перехода от электролит- к анод-поддерживающей конструкции топливной ячейки при уменьшении толщины газонепроницаемого слоя твердого электролита (до ~ 5 мкм), который наносили методом аэрозольного осаждения в вакууме. Уменьшение поляризационных потерь и повышение кинетики окислительно-восстановительных процессов на электродах осуществлялось при использовании эффективных катодных материалов, обладающих высокой электрохимической активностью в интервале средних температур.

В качестве перспективного катодного материала ТОТЭ был рассмотрен купрат празеодима  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  (PCO), преимуществами которого являются высокая электропроводность (~100 См/см при 900°C) и термомеханическая совместимость (КТР =  $11.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) со стандартными твердыми электролитами GDC и YSZ (КТР =  $12.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно).

Для исследования электрохимических характеристик топливного элемента с катодом на основе PCO были приготовлены топливные ячейки анод-поддерживающей конструкции состава Ni-YSZ/YSZ/GDC/катод. Нанесение катодного слоя осуществляли методом трафаретной печати при варьировании толщины и состава слоя. Для измерения электрохимических характеристик тестовых ячеек использовали керамическую измерительную ячейку Probostat (NorECs AS, Норвегия) в интервале температур 650–900°C. Топливом служила увлажненная (3 об. %) азотно-водородная смесь, окислителем являлась азотно-кислородная смесь, имитирующая воздух.

В качестве образца сравнения была приготовлена рефересная топливная ячейка с немодифицированным катодом PCO. Результаты тестирования модельных топливных ячеек показали, что использование композитного материала PCO-GDC (60/40 масс. %) обеспечивает увеличение удельной мощности до ~100 мВт/см<sup>2</sup> при 850°C по сравнению с референсным образцом (~60 мВт/см<sup>2</sup> при 850°C), а введение электрокаталитической добавки  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (30 масс. %) в катодный слой позволяет достигнуть максимума удельной мощности до ~180 мВт/см<sup>2</sup> при 850°C. Исследование модельных топливных ячеек методом импедансной спектроскопии показало, что для всех образцов наблюдаются низкие величины омических потерь. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования аэрозольного осаждения для формирования газоплотного тонкого слоя электролита и инфильтрационного метода модификации катода для повышения эффективности работы ТОТЭ в интервале средних температур.

*Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 24-13-00094.*





## Никель-обогащенные слоистые оксиды со структурой "ядро-оболочка" как катодный материал для литий-ионных аккумуляторов с высокой плотностью энергии

*Должикова Е.А., Ситникова Л.А., Савина А.А., Абакумов А.М.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Сколковский институт науки и технологий, материаловедение, Москва, Россия*

*E-mail: [Ekaterina.Dolzhikova@skoltech.ru](mailto:Ekaterina.Dolzhikova@skoltech.ru)*

Никель-обогащенные слоистые оксиды лития и переходных металлов состава  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ ,  $x \geq 0.8$ , Ni-обогащенные NMC) являются перспективными материалами положительного электрода (катада) для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) следующего поколения. Несмотря на высокую электрохимическую емкость (~220-240 мАч/г при 2,7-4,3 В отн.  $\text{Li/Li}^+$ ) и высокую плотность энергии (800-900 Втч/кг), Ni-обогащенные NMC ограничены в практическом применении из-за значительных потерь ёмкости при продолжительном электрохимическом циклировании [1]. Многообещающим подходом к решению указанной проблемы является разработка Ni-обогащенных NMC со структурой «ядро-оболочка», где в качестве ядра выступают Ni-обогащенные NMC как источник высокой емкости, а в качестве оболочки выступают более стабильные и термически устойчивые NMC [2].

Цель данной работы заключается в исследовании влияния параметров синтеза Ni-обогащенных NMC со структурой «ядро-оболочка» на электрохимические характеристики. Для этого серия катодных материалов со структурой «ядро-оболочка» состава  $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_x]\text{O}_2$  и  $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_x]\text{O}_2$  с различной толщиной оболочки ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) получена с помощью метода соосаждения с последующим высокотемпературным отжигом с источником лития. Было обнаружено, что все катодные материалы представляют собой однофазные соединения с тригональной структурой (пр. гр.  $R\text{-}\bar{3}m$ ) с близкими параметрами элементарной ячейки. Картирование элементного состава методом энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (ЭДС-СПЭМ) показало наличие повышенной концентрации Mn и Co на поверхности агломератов каждого из образцов. Гальваностатические испытания показали, что в отличие от не модифицированных материалов  $\text{LiNiO}_2$ , образцы со структурой «ядро-оболочка» демонстрируют значительное увеличение сохранения разрядной емкости от исходной (81 % против 94 % после 100 циклов при 1 С).

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект #23-73-30003).*

### Литература

1. Ding Y. et al. Automotive Li-ion batteries: current status and future perspectives //Electrochemical Energy Reviews. 2019. Т. 2. Р. 1-28.
2. Sun Y. K. et al. Synthesis and characterization of  $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_2$  with the microscale core-shell structure as the positive electrode material for lithium batteries //Journal of the American Chemical Society. 2005. Т. 127. №. 38. Р. 13411-13418.



## Комплексы Pt(II) с N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C пинцерными лигандами, способные к агрегационно-индуцированной эмиссии (AIE), пригодные для использования в биоимиджинге.

### Изучение влияния заместителей на фотофизические свойства

Дурова Е.В., Шакирова Ю.Р.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,  
химический факультет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st068755@student.spbu.ru](mailto:st068755@student.spbu.ru)

На сегодняшний день наблюдается растущий интерес к синтезу, фотофизике и применению фосфоресцентных комплексов Pt(II). Их использование в таких областях, как биоимиджинг, фотокатализ, а также при создании фосфоресцирующих органических светодиодов, предполагает работу с повышенными концентрациями излучателей, поэтому разработка комплексов, склонных к агрегационно-индуцированной эмиссии (AIE), является целесообразной [1]. Комплексы Pt(II) с N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C пинцерными лигандами и алкинильными монодентатными лигандами уже доказали свою эффективность в качестве излучателей [2]. Плоско-квадратная геометрия комплексов объясняет их способность к образованию агрегатов в основном или возбужденном состояниях.

В рамках данной работы были синтезированы фосфоресцентные комплексы Pt(II) с N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C пинцерными лигандами, склонные к AIE, с различными заместителями в циклометаллирующем фрагменте (Схема 1).

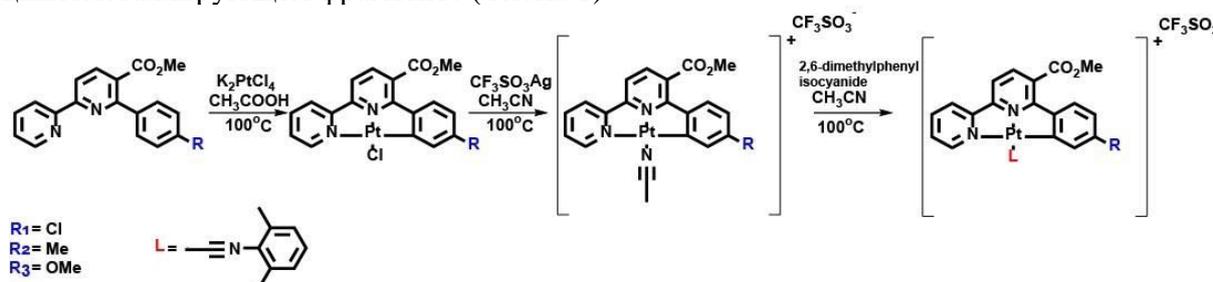


Схема 1 Синтез комплексов Pt(II) с N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C пинцерными лигандами

На основе синтезированных комплексов были созданы блок-сополимерные мицеллы по измененной методике. Полученные мицеллы были исследованы на цитотоксичность, а также опробованы в качестве агентов для визуализации в *in vitro* экспериментах на линии клеток CHO-K1. Также была обнаружена способность мицелл с метками [Pt(N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)-R<sub>1</sub>] обратимо изменять цвет в зависимости от температуры в присутствии небольших количеств ацетонитрила, нетоксичных для клеточных культур, что делает возможным их потенциальное использование в биоимиджинге в качестве температурных сенсоров.

Итоговые соединения были полностью охарактеризованы с помощью ESI-MS, ЯМР-спектроскопии 1D (<sup>1</sup>H) и 2D (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY), а структура комплекса [Pt(N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)-R<sub>2</sub>] дополнительно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. Люминесцентные свойства всех комплексов были изучены в растворе ацетонитрила и водно-органических растворах. Также были исследованы фотофизические свойства мицеллярных дисперсий.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 19-73-20055-П). Работа проводилась с использованием оборудования Центра исследований оптических и лазерных материалов, Центра рентгеноструктурных исследований, Центра магнитно-резонансных исследований и Центров химического анализа и материаловедения (Санкт-Петербургский государственный университет).

### Литература

1. Haque A. et al. Cyclometallated tridentate platinum(II) arylacetylide complexes: old wine in new bottles // Chem Soc Rev. Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 48, № 23. P. 5547–5563.
2. Li M. et al. (Isonitrile)platinum(II) Complexes of an Amido Bis(N-heterocyclic carbene) Pincer Ligand // Organometallics. American Chemical Society, 2020. Vol. 39, № 10. P. 1667–1671.



## Синтез, локальная и протяжённая структура синтетических аналогов колюзита с ниобием

*Ефимова А.С.<sup>1,2</sup>, Полевик А.О.<sup>1</sup>*

*Студент, 2 курс магистратуры*

<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.s.efimova808@gmail.com*

Производные природного минерала колюзита общей формулы  $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{E}_6\text{S}_{32}$  ( $\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{As}, \text{Sb}$ ) представляют собой новый класс превосходных термоэлектрических материалов. Всего за несколько лет они стали серьёзными кандидатами на экономичное и экологически безопасное производство термоэлектрической энергии. В недавних работах было показано, что синтетические аналоги минерала колюзита  $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) имеют высокие значения термоэлектрического фактора мощности, сопоставимые с материалами, используемыми на практике [1].

В данной работе были получены однофазные образцы  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ,  $\Delta x = 1$ ), чистота образцов была подтверждена методами РФА и ЛРСА. Колюзиты были получены в два этапа: первый - высокотемпературный ампульный синтез ( $T_1 = 1100$  °С), второй - искровое плазменное спекание ( $T_2 = 750$  °С) в атмосфере аргона ( $p \approx 0.1$  атм). Необходимость использования метода искрового плазменного спекания в качестве второго этапа синтеза была продиктована неоднородностью образцов после первого этапа, а также невозможностью убрать примеси дальнейшими отжигами. Монокристаллы были получены методом химического транспорта (температура горячей зоны  $T_1 = 800$  °С, температура холодной зоны  $T_2 = 700$  °С) из образцов  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $x = 1, 2, 3$ ).

Определение локальной структуры проводили методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  при  $T = 300$  К. Для соединений  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $x = 1, 2, 3, 4$ ) показано, что образец с низким содержанием железа ( $x = 1$ ) содержит в своём составе только трёхвалентное железо в тетраэдрическом окружении серы, в то время как в образцах с большим количеством введённого железа ( $x = 2, 3, 4$ ) сосуществуют ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Аналогичное поведение наблюдалось ранее для ванадиевых [2] и танталовых [3] колюзитов.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) для колюзитов с ниобием проводился по данным монокристалльного и порошкового экспериментов. По результатам РСА во всех образцах обнаружен дефицит ниобия в его позиции  $2a$ . Также было выяснено, что железо замещает медь только в одной из её позиций, а именно в  $6d$ .

В соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа были также получены колюзиты с заложенным дефицитом по ниобию:  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_{1.66}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $1 \leq x \leq 3$ ,  $\Delta x = 1$ ). Рентгенофазовый анализ показал хорошие результаты для образцов, полученных двухэтапным синтезом с применением метода искрового плазменного спекания в аргоне в качестве заключительной стадии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования № 075-15-2021-1353.*

### Литература

- Guelou G. et al. Recent developments in high-performance thermoelectric sulphides: an overview of the promising synthetic colusites // J. Mater. Chem. C 9. 2021. P. 773 – 795.
- Polevik A.O. et al. Interplay between Fe(II) and Fe(III) and Its Impact on Thermoelectric Properties of Iron-Substituted Colusites  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  // Compounds 3. 2023. P. 348-364.
- Polevik A.O. et al. Atomic distribution, electron transfer, and charge compensation in artificial iron-bearing colusites  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_{2-\gamma}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  // J. Alloys and Compd. 2024. Vol. 976. P. 173280.





## Электрохимическое исследование смешанного фосфата натрия и ниобия-хрома со структурой NASICON в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов

**Зайцева В.В.**

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [vall.eq428@gmail.com](mailto:vall.eq428@gmail.com)*

Рост объемов производства устройств запасаения и хранения энергии в настоящее время уже не может быть обеспечен только за счет использования литий-ионных аккумуляторов ввиду ограниченности доступных источников лития. В связи с этим натрий-ионные аккумуляторы являются перспективной альтернативой литий-ионным благодаря низкой стоимости натрия и его распространённости на Земле [1]. В работе предложен новый анодный материал на основе смешанного фосфата натрия и ниобия-хрома со структурой NASICON, который при циклировании в натриевой ячейке демонстрирует способность к обратимой интеркаляции трех ионов натрия на формульную единицу благодаря активации редокс-пар  $\text{Nb}^{+5}/\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{+3}$  и  $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}$  в интервале потенциалов 0.9-2.5 В отн.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . Цель данной работы – структурное и электрохимическое исследование предложенного анодного материала, направленное на улучшение его функциональных свойств.

Синтез образцов проводили с использованием золь-гель метода Печини. По данным рентгенофазового анализа с последующим уточнением структуры методом Ритвельда, полученное соединение со структурным каркасом NASICON (параметры элементарной ячейки:  $a = 8.557(2)$  Å,  $c = 22.033(3)$  Å,  $V = 1397.3(5)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $R-3c$ ) характеризуется отсутствием катионного упорядочения хрома и ниобия. Для проведения электрохимических измерений на поверхности частиц материала создавали углеродное покрытие путем пиролиза полиакрилонитрила [2]. По данным термического анализа, массовая доля углерода в образцах с покрытием варьировалась в пределах 6-13%. Обратимая емкость анодного материала при циклировании в Na-ячейке на скорости 1С составила 146 мАч/г (82% от  $C_{\text{теор}}$ ). Данные порошковой рентгеновской дифракции в режиме *ex situ* подтвердили сохранение структурного каркаса NASICON и обратимость электрохимических процессов (де)интеркаляции натрия. Протекание обратимых редокс-переходов  $\text{Nb}^{+5}/\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{+3}$  и  $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}$  было доказано при помощи спектроскопии XANES (K-линии Cr и Nb) в режиме *ex situ*.

Для повышения циклической устойчивости полученного материала были исследованы различные способы улучшения его проводящих свойств (с использованием полианилина, поли(3,4-этилендиокситиофена), одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Так, добавление ОУНТ (2% по массе) позволило снизить вдвое (с 27 до 13%) падение емкости материала после 200 циклов заряда-разряда на скорости 1С.

*Работа выполнена в рамках гранта РНФ №23-13-00071.*

### Литература

- Grosjean C., Miranda P., Perrin M., Poggi P. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2012. 16. 1735–1744.
- Nazarov E., Tyablikov O., Nikitina V., Antipov E., Fedotov S. Polyacrylonitrile-Derived Carbon Nanocoating for Long-Life High-Power Phosphate Electrodes // *Appl. Nano.* 2023. 4. 25-37.



**Комплексы  $EX_4$  ( $E = Si, Ge, Sn; X = Cl, Br$ ) с пиразином****Зефирова П.М.***Студентка, 4 курс бакалавриата**Санкт-Петербургский государственный университет,**Институт химии, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [st086859@student.spbu.ru](mailto:st086859@student.spbu.ru)*

Тетрагалогениды элементов 14 группы способны выступать в качестве кислот Льюиса и образовывать донорно-акцепторные комплексы с основаниями Льюиса. Объектами исследования в настоящей работе являются комплексы  $EX_4$  ( $E = Si, Ge, Sn; X = Cl, Br$ ) с пиразином (pyz) – бифункциональным азотсодержащим донором пиридинового типа. Известно [1], что в подобных системах с моно- и бидентатными лигандами образуются аддукты состава 1:1 и 1:2, в которых центральный атом имеет координационное число 5 или 6. Так, получены и охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и КР-спектроскопии комплексы  $SnX_4 \cdot 2pyz$  и  $SnX_4 \cdot pyz$  ( $X = Cl, Br$ ) [2], однако структура установлена только для  $SnCl_4 \cdot 2pyz$  [3]. Ранее в нашей лаборатории были синтезированы аддукты  $(EBr_4 \cdot 2pyz) \cdot 0.5pyz$  ( $E = Si, Sn$ ) и  $(SnBr_4 \cdot pyz)_\infty$  и установлена их структура. Комплексы  $SiCl_4$  и  $GeX_4$  ( $X = Cl, Br$ ) с pyz не известны. Поэтому в данной работе были синтезированы и охарактеризованы различными методами комплексы  $EX_4$  с pyz.

Так как  $EX_4$  гидролизуются на воздухе, синтез комплексов проводили в цельнопаянных стеклянных вакуумированных системах прямым взаимодействием реагентов. Методом рентгеноструктурного анализа впервые установлены структуры комплексов  $ECl_4 \cdot 2pyz$  ( $E = Si, Ge, Sn$ ),  $(GeBr_4 \cdot 2pyz) \cdot 0.5pyz$  и  $(SnCl_4 \cdot pyz)_\infty$ , в которых атом элемента 14 группы находится в октаэдрическом окружении: молекулы пиразина занимают аксиальные позиции, атомы галогена – экваториальные. Комплексы  $ECl_4 \cdot 2pyz$  ( $E = Si, Ge$ ) образуют две полиморфные модификации (орторомбическую и моноклинную), в то время как  $SnCl_4 \cdot 2pyz$  существует только в моноклинной. Комплексы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Установлено, что переход комплексов в пар сопровождается их практически полной диссоциацией.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00196). Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ были проведены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».*

**Литература**

1. Davydova E.I., Sevastianova T.N., Suvorov A.V., Timoshkin A.Y. Molecular complexes formed by halides of group 4,5, 13-15 elements and the thermodynamic characteristics of their vaporization and dissociation found by the static tensimetric method // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254. P. 2031-2077.
2. Goldstein M., Unsworth W.D. Infrared and Raman spectra ( $3500-70 \text{ cm}^{-1}$ ) and Mössbauer spectra of some pyrazine complexes of stannic halides // *Spectrochim. Acta.* 1971. Vol. 27. P. 1055-1064.
3. Grigsby W.A., Morien T.S., Raston C.L., Skelton B.W., White A.H. Coordination complexes of tin (IV) chloride with unidentate nitrogen bases // *Aust. J. Chem.* 2004. Vol. 57. P. 507-508.



## Электрохимическая функционализация полифосфорных соединений, полученных при металлокомплексной активации молекулы белого фосфора в координационной сфере кобальта

Иванов А.С.<sup>1,2</sup>, Кучкаев А.М.<sup>1,2</sup>, Кучкаев А.М.<sup>1,2</sup>, Сухов А.В.<sup>1,2</sup>, Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
ФИЦ КазНЦ, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

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

Белый фосфор является основным промышленным прекурсором широко востребованных фосфорорганических соединений. Современные синтетические методы фосфорорганических соединений основаны на использовании высокотоксичных ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{PH}_3$ ), коррозионно-активных ( $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ), пирофорных (щелочные металлы, металлоорганические соединения) реагентов и сопровождаются выделением больших количеств неорганических отходов ( $\text{NaX}$ ,  $\text{MgX}_2$ ,  $\text{LiX}$  и т.д., где X – галогенид ионы). Поэтому в качестве экологичной альтернативы получения фосфорорганических соединений на настоящий момент широко разрабатываются методы металлокомплексной активации и функционализации белого фосфора [1-4].

Ранее было показано, что использование 1,1-бис(дифенилфосфино)метана [2] и N,N-бис(дифенилфосфино)амин [3] в качестве лигандов позволяет высокоселективно раскрывать тетраэдр  $\text{P}_4$  в зигзагообразную цепь с образованием комплексов **1** и **2** (рис. 1, а). В данной работе были исследованы электрохимические свойства комплексов **1** и **2**. Для комплекса **1** продемонстрирован новый электрохимический метод метилирования *in situ* генерируемыми метил-радикалами (рис. 1, б). Электролиз комплекса **1** в присутствии  $\text{CH}_3\text{I}$ , проводимый в потенциостатических условиях, приводит к профункционализованному продукту — метиленбис(метилдифенилфосфоний) диодиду (**3**), образующийся в результате разрыва связей P-P полифосфорного лиганда и образования новых связей P-C. Процесс сопровождается деметаллированием комплекса, содержащий полифосфорный лиганд [4].

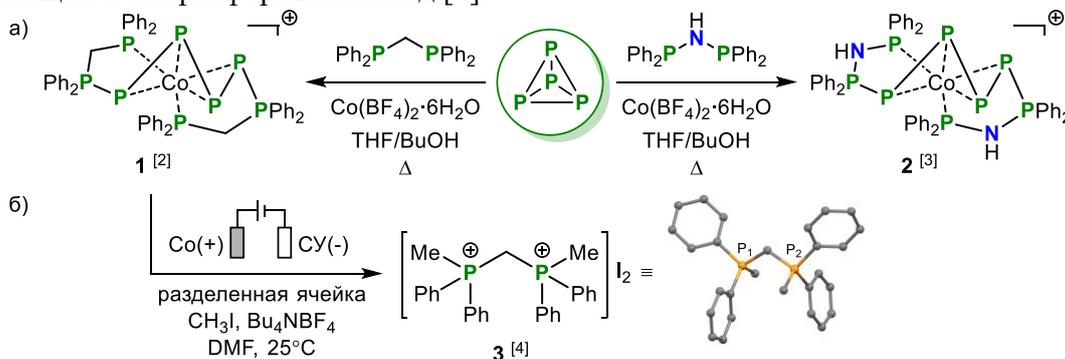


Рис. 1. Активация молекулы  $\text{P}_4$  в координационной сфере комплексов кобальта с PNP- и PCP-лигандами (а) и электрохимическое метилирование комплекса **1** (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект РНФ 23-13-00427).

### Литература

- Hoidn C. M., Scott D. J., Wolf R. 2021. Vol. 27. №. 6. P. 1886-1902.
- Cecconi F., Ghilardi C. A., Midollini S., Orlandini A. 1984. Vol. 106. №. 12. P. 3667-3668.
- Kuchkaev A. M., Kuchkaev, A. M., Khayarov, K. R., Zueva, E. M., Dobrynin, A. B., Islamov, D. R., Yakhvarov D. G. // *Angewandte Chemie*. 2022. Vol. 134. №. 47. P. e202210973.
- Kuchkaev A.M., Kuchkaev, A.M., Sukhov A.V., Ivanov A.S., Khayarov Kh.R., Dobrynin A.B., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. // *Russ. J. Electrochem*. 2024. Vol. 60. № 2. P. 129-134.

## Влияние кристаллической упаковки на оптические свойства циклометаллированных комплексов родия(III) и иридия(III) с 1,3-дикетонами

Киселева М.А.<sup>1,2</sup>, Беззубов С.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>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

E-mail: [marina.kiseleva@chemistry.msu.ru](mailto:marina.kiseleva@chemistry.msu.ru)

Яркие люминофоры и красители на основе комплексов иридия(III) высоко ценятся разработчиками современных высокотехнологичных устройств, таких как органические светоизлучающие диоды (OLED) и солнечные элементы из-за уникальных физико-химических свойств комплексов и возможности изменять их в широких пределах путем варьирования лигандов в координационном окружении металла. Учитывая тот факт, что в оптоэлектронных и фотовольтаических устройствах такие комплексы находятся в твердом (агрегированном) состоянии, в настоящее время необходимо установить взаимосвязи между оптическими характеристиками соединений и особенностями их организации в твердом теле. Кроме того, интерес представляет изучение влияния центрального иона на особенности упаковок молекул циклометаллированных комплексов и, как следствие, на оптические свойства в твердом виде при одинаковом лигандном окружении.

В связи с этим, в рамках настоящей работы была поставлена цель выяснить как слабые межмолекулярные взаимодействия могут влиять на оптические свойства комплексов иридия(III) и родия(III).

Для этого были синтезированы 2 серии разнолигандных комплексов родия(III) и иридия(III) с 2-фенилпиридином (ppy) в качестве модельного C<sup>N</sup>-лиганда и различными ароматическими β-дикетонами. Полученные комплексы охарактеризованы <sup>1</sup>H ЯМР, HRMS, PCA, РФА. Показано, что разнолигандные дикетонатные комплексы образуют различные кристаллические упаковки в зависимости от координированного дикетоната, в то время как замена металла значимо на упаковку не влияет. При помощи электронной спектроскопии поглощения установлена зависимость положения длинноволновых полос в спектрах комплексов от металла и β-дикетонатного лиганда. Кроме того, обнаружен первый пример циклометаллированного комплекса родия(III), обладающего эмиссией, вызванной агрегацией. Выявлена ключевая роль π-стекинга в образовании эмиссионного лиганд-центрированного состояния.

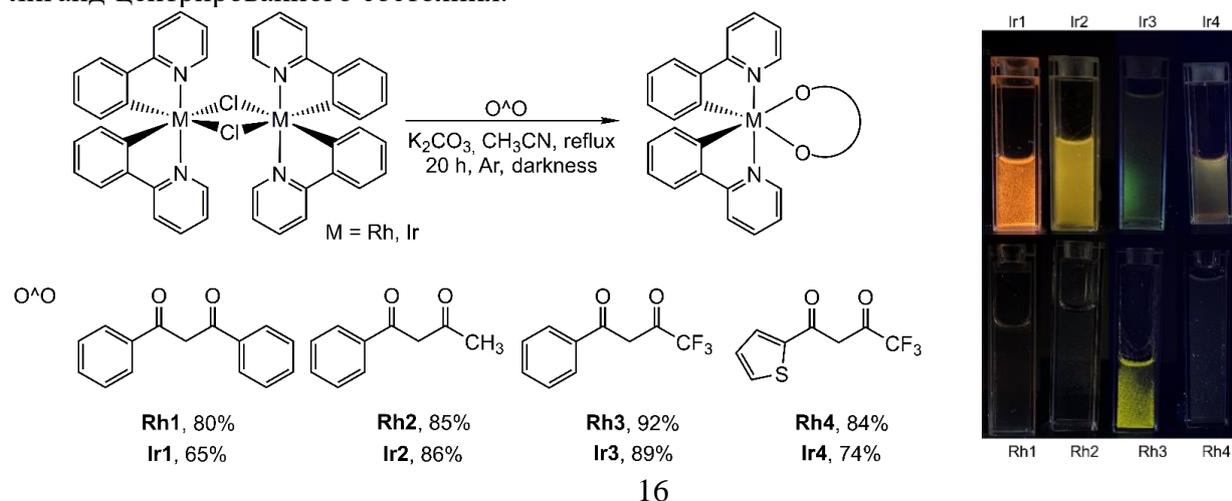


Рис. 1. Схема синтеза циклометаллированных комплексов родия(III) и иридия(III) (слева) и люминесцентная фотография растворов комплексов в смеси CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (1/3) ( $\lambda_{ex} = 365$  nm) (справа)

## Создание композиционных никель-содержащих материалов на основе целлюлозной ткани, модифицированной аминокетатными группами ПВХ

Корнеева А.Ю.<sup>1</sup>, Лебедева М.В.<sup>1</sup>, Кобрин М.Р.<sup>1,2</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>Институт физической химии и электрохимии им.А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

E-mail: s.korneeva@yandex.ru

В условиях дефицита природных энергоносителей водород является перспективной заменой углеводородному топливу. При этом всё еще существует ряд проблем, связанных с хранением, транспортировкой и его чистотой [1]. Перспективными при решении данных проблем являются способы получения водорода из неорганического сырья, в том числе каталитический гидролиз боргидрида натрия. В качестве катализаторов для данного процесса используются различные металлы платиновой группы и переходные металлы.

Была разработана методика синтеза композиционных никель-содержащих материалов на основе модифицированной целлюлозной ткани [2]. Синтез данного материала включал в себя подготовку сорбента с последующим нанесением на него никель-содержащих частиц. Можно ожидать, что данный композиционный материал окажется перспективным в качестве катализатора реакции гидролиза боргидрида натрия с выделением водорода.

Состав и структура полученного композиционного материала были исследованы с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 1), рентгенофазового анализа, а также с помощью сканирующей электронной микроскопии. Эффективность материала в качестве катализатора была изучена на модели водородного картриджа.

Было показано, что никель-содержащие частицы на катализаторе являются аморфными и закрепляются на целлюлозных волокнах, слоях из аэросила и ПВХ и образованных ими порах. Материал перспективен в качестве катализатора для разложения боргидрида натрия.

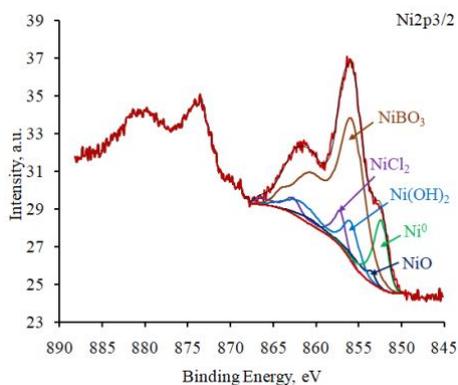


Рис. 1. Рентгеновский фотоэлектронный спектр композиционного материала

### Литература

1. Якубсон К.И. Перспективы производства и использования водорода как одно из направлений развития низкоуглеродной экономики в Российской Федерации (обзор) // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 12. С. 1675–1695.
2. Фридман А.Я., Цивадзе А.Ю., Петухова Г.А. [и др.] Сорбенты со стенками пор из микрофибрилл целлюлозы и макромолекулярных циклических аминокетатов с привитыми микрочастицами аэросила // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: Сборник трудов всероссийского симпозиума с международным участием, посвященный 150-летию российского физикохимика Н.А. Шилова. 2023. – С. 190-192.

## Состав и структура нанокристаллического хромита иттрия, легированного ионами $Mn^{2+}$

*Коротких А.С., Бурдовицына Е.А.*

*Студентка, 2 курс магистратуры*

*Воронежский государственный университет, Воронеж*

*Химический факультет*

*E-mail: korotkich00@mail.ru*

Перовскиты обладают рядом электрических свойств, находящихся применение в технике. Электрическая проводимость перовскитов варьирует в широких пределах. Некоторые вещества используются в качестве диэлектриков, в то время как другие обладают металлической проводимостью, однако большая часть перовскитов являются полупроводниками.

Для синтеза хромита иттрия, легированного марганцем, был использован золь-гель метод, подходящий для синтеза нанопорошков со структурой перовскита, которые являются одними из самых простых и дешевых способов. [1]

При проведении синтеза главными компонентами, кроме воды, являлись следующие реактивы: нитрат хрома (III) 9-ти водный  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (ЧДА), нитрат иттрия (III) 6-ти водный  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (ХЧ), гидроксид натрия  $NaOH$  (ХЧ), нитрат марганца (II) 6-ти водный  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ЧДА). К 350 мл воды при перемешивании приливали раствор исходных солей – нитрата лантана и хрома объемом 50 мл. После введения солей, раствор кипятили в течение 4–5 минут, при этом раствор приобретал темно-зеленый цвет. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры. Затем по каплям добавляли осадитель – гидроксид натрия ( $NaOH$ ).

По результатам РФА хромита иттрия, допированного марганцем, полученного золь-гель методом и отожженного при  $900^\circ C$  в течение 4 часов, наблюдаются отдельные фазы  $YCrO_3$  и  $Y_2O_3$ . Оксид иттрия является примесью.

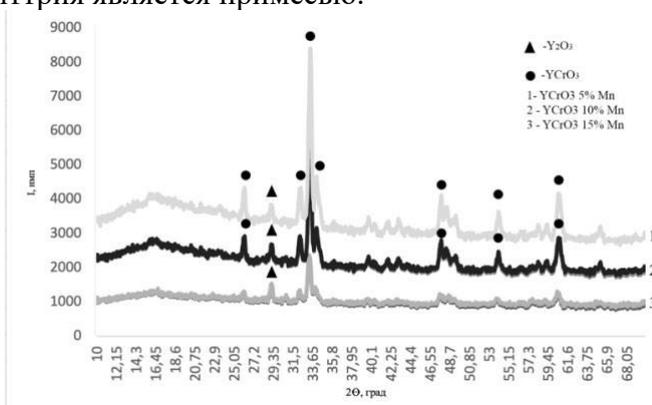


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков  $YCrO_3$ , допированных марганцем, полученных золь-гель методом, после отжига при одинаковой  $T$  в течение 4 часов

По результатам ЛРСМА установлено, что синтезированные образцы  $YMn_xCr_{1-x}O_3$  имеют близкий к стехиометрическому реальный состав.

Согласно исследованию, все полученные соединения обладают нужным фазовым и элементный составом. Дальнейшая работа будет направлена на изучение газочувствительных свойств.

*Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета.*

### Литература

1. Золь-гель синтез и магнитные свойства нанокристаллов феррита лантана / А. Т. Нгуен [и др.] // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, № 7. – С. 1063–1066.



**Псевдоемкостные свойства высокодисперсного оксинитрида ванадия**  
**Корсакова В.В.<sup>1,2</sup>, Ионидис Н.А.<sup>1,3</sup>, Синицын П.А.<sup>1</sup>, Порохин С.В.<sup>1</sup>, Никитина В.А.<sup>1</sup>**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>*Сколковский институт науки и технологий,  
Центр энергетических технологий, 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,  
Геологический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [V.Korsakova@skoltech.ru](mailto:V.Korsakova@skoltech.ru)*

Нитриды и оксинитриды переходных металлов способны претерпевать обратимые поверхностные редокс переходы, что, в сочетании с высокой электронной проводимостью, делает их перспективными для применения в качестве электродных материалов в суперконденсаторах [1]. В частности, фаза оксинитрида, образующаяся на поверхности частиц нитрида ванадия (VN), вызывает большой интерес вследствие широкого окна потенциалов стабильности (от -1.2 В до 0 В в шкале ртутьокисдного электрода сравнения в щелочных средах) [2], а также высокой теоретической ёмкости (1340 Ф г<sup>-1</sup>) [3], которая обусловлена псевдоемкостными механизмами хранения заряда в сочетании с накоплением заряда на границе раздела электрод/раствор при образовании двойного электрического слоя.

В данной работе исследовали псевдоёмкостные свойства однофазного оксинитрида ванадия состава VN<sub>0.8</sub>O<sub>0.2</sub> (VNO) со структурой типа NaCl. Синтезированный порошок VNO состоит из квазисферических частиц и обладает высокой площадью поверхности (25 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>). Для электродов на основе VNO получены данные о стабильности материала в нейтральной, кислой и щелочной средах, а также о соотношении величин обратимой ёмкости в различных растворах. Сделан вывод о наибольшей ёмкости (116 Ф г<sup>-1</sup> при скорости развёртки потенциала 10 мВ с<sup>-1</sup>) в щелочной среде с никелевой пеной в качестве подложки, а также о росте ёмкости при активации поверхности материала при высоких потенциалах для углеродной бумаги. Также показано, что скоростная способность VNO находится в сильной зависимости от материала подложки – значения ёмкости при изменении скорости развёртки потенциала с 10 до 50 мВ с<sup>-1</sup> уменьшается с 92 до 68 Ф г<sup>-1</sup> и со 116 до 109 Ф г<sup>-1</sup> при нанесении материала на углеродную бумагу и никелевую пену, соответственно. Дальнейшее повышение обратимой ёмкости и скоростной способности материала на основе VNO возможно путем оптимизации морфологии частиц и толщины активного поверхностного слоя.

*Данное исследование было проведено при поддержке Центра энергетических технологий Сколковского института наук и технологий, NGP #0428. Авторы благодарят С. Порохина, П. Синицыны, Н. Ионидиса за синтез и характеристику порошка VON.*

#### **Литература**

- [1] Djire A., Pande P., Deb A., Siegel J.B., Ajenifujah O.T., He L., Sleightholme A.E., Rasmussen P.G., Thompson L.T. Unveiling the pseudocapacitive charge storage mechanisms of nanostructured vanadium nitrides using in-situ analyses // Nano Energy. 2019. Vol. 60. P. 72–81.
- [2] Liu Y., Wu Q., Liu L., Manasa P., Kang L., Ran F. Vanadium nitride for aqueous supercapacitors: a topic review // J. Mater. Chem. A. 2020. Vol. 8, № 17. P. 8218–8233.
- [3] Wu Z., Li H., Li H., Bingbing Y., Wei R., Zhu X., Zhu X., Sun Y. Direct growth of porous vanadium nitride on carbon cloth with commercial-level mass loading for solid-state supercapacitors // Chem. Eng. J. 2022. Vol. 444. P. 136597.



## Получение стабильных нанофлюидов феррита никеля

Кролик А. Е., Немкова Д. И., Сайкова С. В.

Студент, 1 курс магистратуры

Сибирский федеральный университет,

Институт цветных металлов, Красноярск Россия

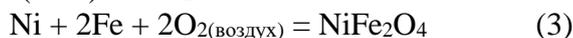
E-mail: [antonkrolikov@mail.ru](mailto:antonkrolikov@mail.ru)

В настоящее время проблема получения седиментационно-устойчивых нанофлюидов является актуальной. Перспективным направлением применения флюидов является медицина, солнечные батареи, жидкие теплоносители и др.

В наших исследованиях был предложен метод синтеза стабильных гидрозолей феррита никеля, основанный на соосаждении ионов никеля и железа в присутствии борогидрида натрия и полиэтиленimina (ПЭИ) без стадии прокаливания конечного продукта.

Методом математического планирования и обработки результатов (ДФЭ 2<sup>7-4</sup>) изучено влияние реакционных параметров и подобраны оптимальные условия синтеза наноразмерных частиц феррита никеля.

Схематично процесс образования феррита никеля можно представить уравнениями:



Частицы феррита никеля, синтезированные в оптимальных условиях реакционных параметров системы, имеют близкую к сферической форму (рисунок 1 а) и медианный размер 11,2 нм (рисунок 1 б).

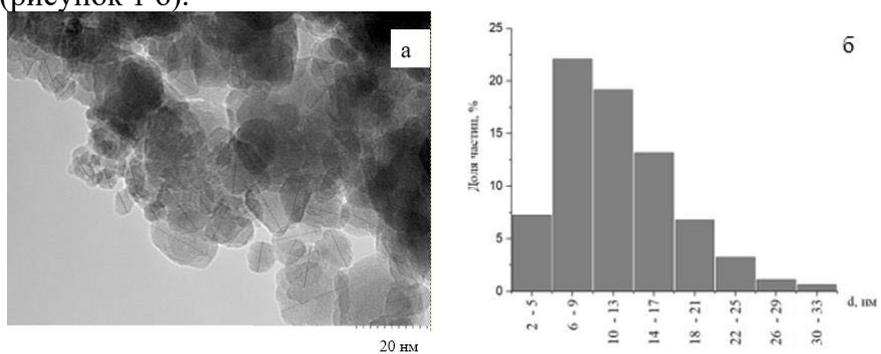


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ (а), диаграмма распределения по размерам (б) полученных частиц феррита никеля

По данным рентгенофазового анализа размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера для пяти наиболее интенсивных рефлексов ( $\langle 30,35 \rangle$ ;  $\langle 35,72 \rangle$ ;  $\langle 43,39 \rangle$ ;  $\langle 57,45 \rangle$ ;  $\langle 63,0 \rangle$ ), составил  $11,4 \pm 2,6$  нм.

Определены параметры, оказывающие наибольшее влияние на стабилизацию нанофлюидов феррита никеля - расход ПЭИ, температура и время синтеза после его добавления. В оптимальных условиях через 1 час стабильными является 63% частиц.

### Литература

- Goharshadi E.K., Sajjadi S.H., Mehrkhan R., Nancarrow P. Sonochemical synthesis and measurement of optical properties of zinc sulfide quantum dots // Chemical Engineering Journal. 2012. Vol. 209. P. 113–117.
- Eastman J.A., Choi S.U., Li S., Yu W., Thompson L.J. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles // Applied Physics Letters. 2001. Vol. 78. 718 p.
- Озерин А. С., Куркин Т. С., Радченко Ф. С., Шулевич Ю. В., Новаков И. А. Комплексы полиэтиленimina с ионами меди и кобальта как прекурсоры для получения наноразмерных металлических частиц // Журнал прикладной химии. - 2021. - Т. 94, №. 2. – С. 225-232.



**Исследование влияния состава обогащенных литием оксидов на электрохимические свойства катодных материалов**

**Курлыкин А.А.,<sup>1,2</sup> Медведева А.Е.<sup>1</sup>**

*Студент, 5 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: kurlikin2001@yandex.ru*

Материалы на основе обогащенных литием оксидов (LR-оксидов) с общей формулой  $\text{Li}_{(1+y)}\text{M}_{(1-y)}\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) перспективны в качестве катодных материалов ЛИА. В настоящее время нет единого мнения об отнесении LR-оксидов к определённому типу структур, которые рассматривают и как твердый раствор  $\text{Li}_{1+x}(\text{NiCoMn})_{(1-x)/3}\text{O}_2$  и как состоящих из двух фаз  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$ . Последняя запись наиболее удобна для проведения синтеза и лучшего понимания и удобства обсуждения. Методом соосаждения карбонатов переходных металлов (ПМ) с последующим твердофазным синтезом с источником лития были синтезированы несколько составов LR-оксидов, в которых исследовалось различное соотношение ПМ в «фазе»  $\text{LiMO}_2$ , и влияние соотношений «фаз»  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и  $\text{LiMO}_2$  на их конечные электрохимические свойства. Серия образцов LR35 с соотношением «фаз» 0.35/0.65 содержит составы:  $\text{Li}_{1.149}\text{Ni}_{0.277}\text{Mn}_{0.574}\text{O}_2$  (LR35-1),  $\text{Li}_{1.149}\text{Ni}_{0.332}\text{Mn}_{0.519}\text{O}_{1.95}$  (LR35-2),  $\text{Li}_{1.149}\text{Ni}_{0.221}\text{Mn}_{0.519}\text{Co}_{0.111}\text{O}_2$  (LR35-3), а серия образцов LR50 (0.50/0.50) включает следующие составы:  $\text{Li}_{1.28}\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_{2.13}$  (LR50-1),  $\text{Li}_{1.28}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.60}\text{O}_{2.09}$  (LR50-2),  $\text{Li}_{1.28}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.51}\text{Co}_{0.09}\text{O}_{2.09}$  (LR50-3). Традиционная триада ПМ: Ni, Co и Mn в литированных оксидных катодных материалах сложилась с начала 2000 г., но с течением времени наметилась тенденция к увеличению содержания Ni в составе с одновременным уменьшением содержания Co, прежде всего имея в виду его дороговизну. С одной стороны, Co безусловно увеличивает начальные значения удельной разрядной емкости за счет протекания электродной реакции  $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{3+}$  и способствуя реакции окисления  $\text{O}^{2-}$  при значении напряжения выше 4.5 В, но в то же время из-за выделения кислорода возможна более быстрая фазовая трансформация структуры, ведущая к деградации материала. Результаты предварительных испытаний показали, что разрядная емкость возрастает с увеличением содержанием Mn в образцах. Вместе с тем, при одинаковом содержании Mn в оксидах, большую емкость показал образец с Co в его составе, однако при увеличении скорости циклирования этот образец циклируется хуже (см. Табл. 1).

Таблица 1. Значения удельной разрядной емкости и остаточная емкость в процентах после циклирования.

Образец	Q <sub>раз.</sub> 1 цикл/ 0.1C		Q ост, % 0.1C	Q <sub>раз.</sub> 1 цикл/ 0.5C		Q ост, % 0.5C
	40 цикл/ 0.1C	40 цикл/ 0.5C		40 цикл/ 0.5C	40 цикл/ 0.5C	
LR35-1	253.4	238.3	94.1	207.8	182.1	87.6
LR35-2	224.2	205.9	91.9	201.0	179.1	89.1
LR35-3	251.3	246.1	98.0	225.0	182.2	81.0
LR50-1	264.8	246.4	93.8	231.4	221.2	95.6
LR50-2	237.2	245.4*	~100	201.1	205.93	~100
LR50-3	220.6	224.7**	~100	186.2	176.36	93.63

\* значение удельной разрядной емкости после 14 циклов

\*\* значение удельной разрядной емкости после 34 циклов



**Синтез, структура и устойчивость полиядерных гетерометаллических комплексов  
никеля и РЗЭ с валином****Логвиненко Ю.В., Долженко В.Д.***Студент, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: [iurii.logvinenko@chemistry.msu.ru](mailto:iurii.logvinenko@chemistry.msu.ru)*

Редкоземельные элементы (РЗЭ) образуют комплексные полиядерные гетерометаллические катионы состава  $[\text{LnNi}_6(\text{Val})_{12}]^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Eu}$ ) с жёстким каркасом из атомов никеля, связанных мостиковыми аминокислотами. Тем не менее полость внутри каркаса может подстраиваться в некоторой степени под размер атома редкоземельного элемента, при этом устойчивость катионного комплекса падает от La к Eu.

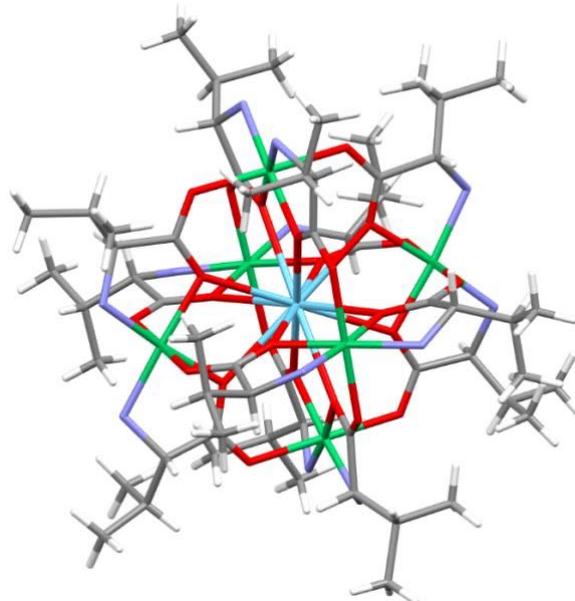
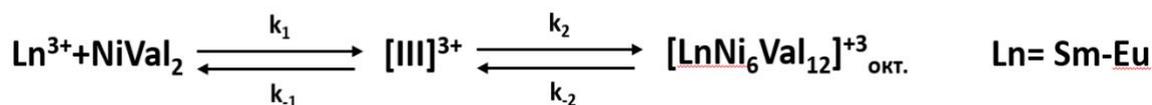


Рис. 1. Структура комплекса  $[\text{LaNi}_6(\text{Val})_{12}][(\text{NO}_3)_3]$ .

Валинат никеля хорошо растворим в метаноле, что позволило спектрофотометрически исследовать кинетику образования  $[\text{LnNi}_6(\text{Val})_{12}]^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Eu}$ ) при комнатной температуре. Получены серии спектров поглощения растворов после смешения реагентов. С использованием индикаторных функций определили число независимых компонентов в растворах, методом главных компонент определили спектр промежуточной формы [III] с использованием модифицированного МНК. Мольные доли всех компонентов в серии спектров оценили с помощью МНК. Что позволило получить кинетические кривые. Методами численного дифференцирования удалось оценить эффективные порядки реакций. На основании полученных данных предложен механизм реакции:



При варьировании концентрации и соотношения реагентов оценили константы устойчивости катионного комплекса в растворе метанола.

Синтезированные в растворе комплексные катионы  $[\text{LnNi}_6(\text{Val})_{12}]^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Eu}$ ) осадили в виде ионных кристаллов с различными анионами:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{I}_3^-$ . Только для комплекса  $[\text{LaNi}_6(\text{Val})_{12}][(\text{NO}_3)_3]$  удалось получить монокристалл пригодный для РСА и была уточнена структура. Полученные порошки охарактеризованы РФА, ИК, ЭСДО. Кристаллические соединения с анионами  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  изоструктурны.



## Синтез катализаторов паровой конверсии этанола на основе силикатов лантана 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>, Капустин Г.И.<sup>3</sup>,  
Кнотько А.В.<sup>1</sup>, Шаталова Т.Б.<sup>1</sup>, Еремеев Н.Ф.<sup>2</sup>, Садовская Е.М.<sup>2</sup>, Садыков В.А.<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 катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: maksim.lopatin@chemistry.msu.ru

Паровая конверсия этанола является основой будущей водородной энергетики, поэтому поиск катализаторов данной реакции представляет собой актуальную задачу. Одними из перспективных катализаторов данного процесса являются силикаты РЗЭ со структурой апатита. Целью нашей работы был синтез и исследование недопированного и допированных силикатов лантана со структурой апатита с нанесённым NiO.

Синтез проводили модифицированным золь-гель методом с использованием темплата. К предварительно частично гидролизованному в среде 0.1 М HNO<sub>3</sub> тетраэтоксисилану был добавлен водный раствор темплата, а также нитратов лантана(III) и допирующих элементов (Al, Fe, Mg, Cu) (m(H<sub>2</sub>O):m(SiO<sub>2</sub>)=10). В качестве темплата были использованы β-циклодекстрин (β-CD) и мочевины (U), количество которых было рассчитано по формуле:  $\omega = \frac{m_{\beta-CD} + m_U}{m_{\beta-CD} + m_U + m_{SiO_2}} \cdot 100\% = 60\%$ , где m(β-CD):m(U)=1:3. На

высушенные и отожжённые при 600 °С (4 ч) образцы пропиткой по влагеёмкости был нанесён нитрат никеля(II), после чего они вновь были отожжены при 600 °С (2 ч). В работе изучалось влияние замещения в позиции кремния на свойства образцов, которые были исследованы методами термического анализа, РФА, рентгеноспектрального микроанализа, низкотемпературной сорбции N<sub>2</sub> и изотопного обмена кислорода, а также была изучена каталитическая активность образцов в реакции паровой конверсии этанола.

Было получено пять образцов состава NiO/La<sub>9.33</sub>Si<sub>5.5</sub>X<sub>0.5</sub>O<sub>26-δ</sub> (ω(NiO)=6.3 вес. %, X = Al, Fe, Mg, Cu, Al+Fe (мольное соотношение 1:1)), которые обозначены шифрами вида LXSO, где X отражает допирующий элемент (LASO, LFSO, LMSO, LCSO, LAFSO). Для сравнения также был получен образец состава NiO/La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> с шифром LSO.

По результатам термического анализа, проведённого после сушки образцов, было установлено, что разложение протекает в несколько стадий примерно одинаково для всех образцов.

По результатам РФА установлено, что основной фазой является силикат лантана со структурой апатита La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>. Образцы LSO, LASO, LMSO, LCSO являются однофазными, а образцы LFSO и LAFSO содержат примесь LaFeO<sub>3</sub>.

По результатам РСМА было установлено, что содержания La и допирующих элементов соответствуют теоретическим значениям, а содержание Ni превышает теоретическое значение, что свидетельствует о концентрировании Ni на поверхности.

Анализ текстуры образцов методом низкотемпературной сорбции N<sub>2</sub> показал, что они являются мезопористыми и обладают удельной площадью поверхности 7–12 м<sup>2</sup>/г.

Метод термопрограммированного изотопного обмена (ТПИО) с <sup>18</sup>O<sub>2</sub> показал, что для всех образцов наблюдался сходный характер обмена, причём обмен протекал по механизму R<sup>1</sup> на центрах апатита и R<sup>2</sup> на никелевых центрах. Также методом ТПИО с C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> продемонстрирована высокая кислородная подвижность образцов.

Образцы были испытаны в реакции паровой конверсии этанола. Образцы LSO, LASO, LFSO, LMSO, LAFSO работали стабильно с конверсией EtOH от 85 % до 100 % и выходом водорода от 55 % до 65 %. Наиболее эффективным оказался образец, содержащий железо.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-72-10034, бюджетного проекта FWUR-2024-0033 Института катализа имени Г.К. Борескова СО РАН и на оборудовании, приобретённом за счет средств Программы развития МГУ.





## Поиск и изучение новых бромантимонатов(III) пиперазиния с люминесцентными свойствами

Львов А.П.<sup>1</sup>, Быков А.В.<sup>1</sup>, Гончаренко В.Е.<sup>2,3</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>

Студент, 2 курс специалитета

<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

<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

E-mail: [artem.lvov@chemistry.msu.ru](mailto:artem.lvov@chemistry.msu.ru)

Среди широкого круга функциональных свойств (светопоглощение, сегнето- и пьезоэлектрические эффекты, фото-, термо- и сольватохромизм) гибридных галогенометаллатов элементов 14-15 групп ( $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Sb}^{+3}$ ,  $\text{Bi}^{+3}$ ) наибольший интерес для материаловедов и учёных смежных специальностей представляет широкополосная люминесценция. Поиск новых светоизлучающих материалов на основе соединений этого класса, в том числе и малоизученных производных сурьмы(III) с фотолюминесценцией, характеризующейся высокими квантовыми выходами и большими стоксовыми сдвигами [1], способно ускорить создание более продвинутых белых светодиодов, фотосенсоров, рентгеновских детекторов.

Фундаментальной проблемой направленного синтеза гибридных галогенометаллатов является отсутствие знаний о взаимосвязи условий синтеза со строением и функциональными свойствами продукта. В этой работе мы представляем результаты систематического поиска новых потенциальных люминесцентных бромидных комплексов сурьмы(III), в которых органической составляющей является двухзарядный катион 1,4-диазоциклогексана (пиперазин, Pipe).

Поисковые синтезы бромантимонатов(III) проводились кристаллизацией из водных растворов HBr, ацетонитрила и из смеси ацетонитрила и водного раствора HBr, при этом варьировались концентрации кислоты и реагентов. Неводные и смешанные среды оказались не оптимальны для синтеза новых бромидных комплексов сурьмы(III) с пиперазином. Установлено, что из разбавленного водного раствора HBr кристаллизуется ранее описанное в литературе соединение  $(\text{PipeH}_2)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [2]. В концентрированных растворах бромоводородной кислоты в независимости от соотношения прекурсоров образуется единственный комплекс сурьмы(III) –  $(\text{PipeH}_2)_5(\text{H}_3\text{O})[\text{SbBr}_6][\text{SbBr}_5]_2(\text{Br})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , для которого нами установлена кристаллическая структура.

Для  $(\text{PipeH}_2)_5(\text{H}_3\text{O})[\text{SbBr}_6][\text{SbBr}_5]_2(\text{Br})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  оценена ширина запрещённой зоны, которая составила 2.85 эВ и 2.62 эВ в прямозонной и непрямозонной модели, соответственно. У нового соединения обнаружена широкополосная люминесценция при комнатной температуре. За счет наличия двух изолированных анионов –  $\text{SbBr}_6^{3-}$  и  $\text{SbBr}_5^{2-}$  – в спектре фотолюминесценции  $(\text{PipeH}_2)_5(\text{H}_3\text{O})[\text{SbBr}_6][\text{SbBr}_5]_2(\text{Br})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  наблюдаются две широкие полосы эмиссии с максимумами при 575 и 650 нм, значениями FWHM равными 80 и 100 нм и стоксовыми сдвигами 195 и 270 нм, соответственно. Для полученных соединений изучена термическая устойчивость, строение подтверждено методами ИК- и КР-спектроскопии.

### Литература

1. McCall K. M., Morad V., Benin B. M., Kovalenko M. V. Efficient lone-pair-driven luminescence: structure–property relationships in emissive  $5s^2$  metal halides //ACS Materials Letters. 2020. Т. 2. №. 9. С. 1218-1232.
2. Bujak M., Siodlak D. Isostructural Inorganic–Organic Piperazine-1,4-dium Chlorido-and Bromidoantimonate (III) Monohydrates: Octahedral Distortions and Hydrogen Bonds //Molecules. 2020. Т. 25. №. 6. С. 1361.



## Синтез металлоорганических комплексов Re(I) с лигандами NN типа для фотоакустического имиджинга

**Мадиева С.Г., Шакирова Ю.Р.**

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,  
химический факультет, Санкт-Петербург, Россия

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

Фотоакустический имиджинг (ФАИ) является современным методом визуализации, при котором можно получить картину зон поглощения внутри объекта с высоким разрешением. Также метод обладает большей глубиной проникновения, по сравнению с оптическим имиджингом. [1]

В отличие от органических хромофоров фотоакустические свойства металлоорганических соединений малоизучены. В данной работе нами была получена серия комплексов типа  $[(NN)Re(CO)_2(NN^*)]^+$ , где NN – неocupроин, NN\* – варьируемый лиганд (Схема 1). Поглощение синтезированных комплексов лежит в окне прозрачности биологических тканей, при этом его интенсивность зависит от pH среды, что открывает перспективы применения данных соединений для контрастирования закисленных областей и тканей методом ФАИ. [2]

Синтезированные комплексы Re(I) были охарактеризованы 1D ( $^1H$ ) и 2D ( $^1H$ - $^1H$  COSY, NOESY) ЯМР-спектроскопией и ESI+ масс-спектрометрией. Также были сняты спектры поглощения растворов комплексов.

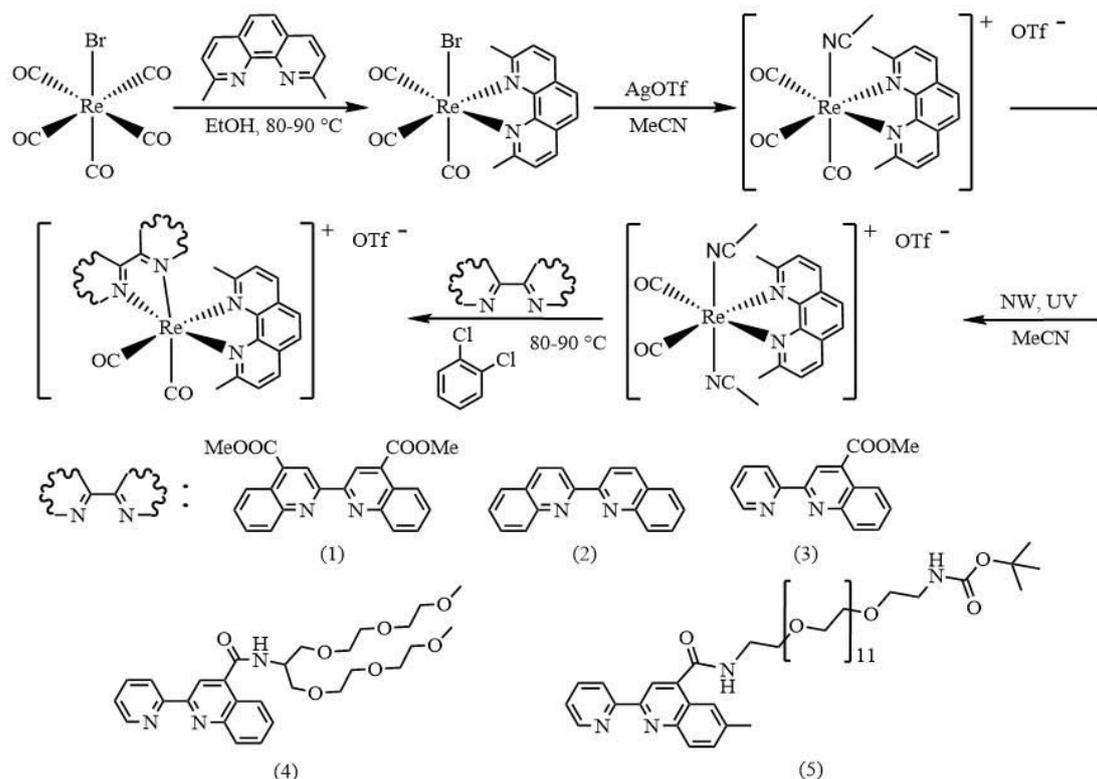


Схема 1. Синтез бис(дииминных) комплексов Re(I)

Автор выражает благодарность за финансовую поддержку гранта РФФ 19-73-20055-П. Работа выполнена с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (МРМИ, РМИ, ОЛМИВ, МАСВ).

### Литература

1. Farooq A. и др. Exogenous Contrast Agents in Photoacoustic Imaging: An In Vivo Review for Tumor Imaging // *Nanomaterials*. 2022. Т. 12. № 3.
2. Shakirova J. R. и др. Targeted Synthesis of NIR Luminescent Rhenium Diimine cis,trans-[Re(NN)(CO)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> Complexes Containing N-Donor Axial Ligands: Photophysical, Electrochemical, and Theoretical Studies // *Chempluschem*. 2020. Т. 85. № 11.

**Синтез и молекулярный дизайн новых полиядерных комплексов палладия(II)****Макаревич Ю.Е.<sup>1,2</sup>, Сосунов Е.А.<sup>1,2</sup>, Якушев И.А.<sup>1</sup>**

Студент, 3 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)

Гетерометаллические карбоксилатные комплексы палладия  $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}]$  применяются в качестве предшественников нанесенных катализаторов с заданным соотношением металлов [1]. В ряде случаев показано, что для обеспечения наивысшей каталитической активности требуется обогащение тем или иным элементом в финальном функциональном материале [2]. Ацетатные комплексы обладают малой растворимостью, однако, было обнаружено, что их замена на другие карбоксилаты (рис. 1, 2) позволяет управлять растворимостью соединений в органических растворителях, а также вводить дополнительный металл в состав комплексов с помощью применения металлосодержащих карбоновых кислот (рис. 3), [3]. Другим способом конструирования комплексов может быть использование заранее приготовленного соединения  $[(\text{phen})\text{Pd}(\text{OOCMe})_2]$ , который выступает в качестве бидентантного O-донорного лиганда по отношению к гетерометаллическим комплексам, позволяя таким образом получать трёхядерные соединения (рис.4).

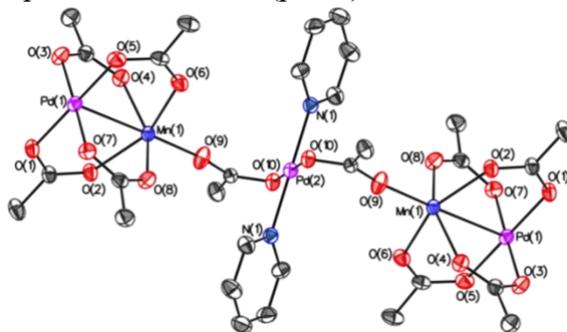


Рис. 1. Ацетатный пятиядерный комплекс

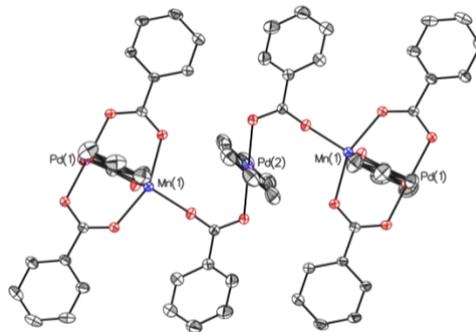


Рис. 2. Бензоатный пятиядерный комплекс

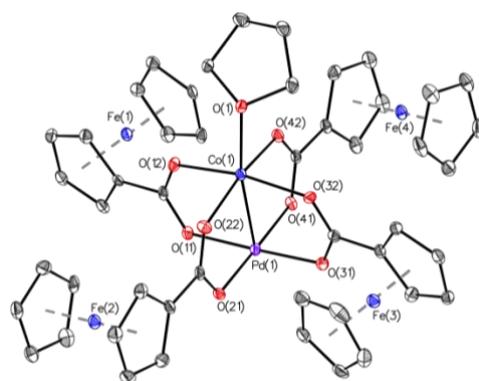


Рис. 3. Новый полиядерный комплекс

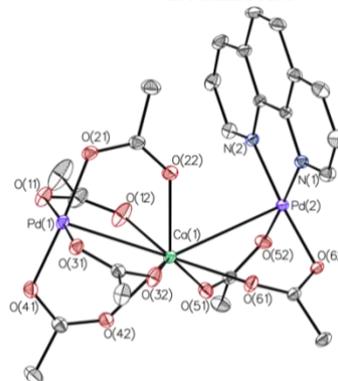


Рис. 4. Новый трёхядерный комплекс

**Литература**

1. Стахеев А.Ю., Варгафтик М.Н., Якушев И.А. и др. Формирование наночастиц Pd–Ag в нанесенных катализаторах на основе гетеробиметаллического комплекса  $\text{PdAg}_2(\text{OAc})_4(\text{HOAc})_4$  // Кинетика и катализ 2016. Т. 57. С. 865—873
2. Roslyakov I. V. et al. Microhotplate catalytic sensors based on porous anodic alumina: Operando study of methane response hysteresis // Sensors and Actuators, B: Chemical. 2021. Vol. 330. P. 129307.
3. Yakushev I. et al. Synthesis, crystal structure, and thermal behavior of Pt-based heterometallics  $[\text{PtPy}_4](\text{FcCOO})_2$  and  $\text{trans-}[\text{PtPy}_2(\text{FcCOO})_2]$  // Mendeleev Communications. 2023. Vol. 33. No. 4. PP. 487-490.



**Композиты состава восстановленный оксид графита — оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$   
— для удаления красителей и антибиотиков из водных растворов**

**Малахова А.Г., Ерёмин Е.А., Каплин А.В.**

*Студент, 2 курс специалитета*

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия*

*E-mail: [aleksandramalakhova2005@mail.ru](mailto:aleksandramalakhova2005@mail.ru)*

При выполнении настоящего исследования основным объектом являлся частично восстановленный оксид графита, полученный окислением среднечешуйчатого графита улучшенным методом Хаммерса (RGO). Наличие большой удельной площади поверхности, возможность ее модифицирования, гидрофильность материала позволяют предложить оксид графита в качестве сорбента для очистки сточных вод от загрязнителей.

Для улучшения механических и фотокаталитических свойств материала на основе оксида графита в данной работе было предложено создание композита состава RGO- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Цель данной работы – оптимизация условий получения композита состава RGO- $\text{Co}_3\text{O}_4$  и изучение его характеристик и сорбционных свойств по отношению к антибиотику доксорубицину (DOX) и красителю метиловому оранжевому (МО).

Характеризация образцов. Данные РФА подтвердили образование композита RGO- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Для определения микроструктуры полученных веществ с помощью СЭМ получили изображения, на которых видны слоистые структуры RGO и композита RGO- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Результаты спектроскопии КР показали, что для RGO отношение интенсивностей полос D к G равно 1, что подтверждает окисление графита и согласуется с данными рентгенофазового анализа. Спектр КР композита RGO- $\text{Co}_3\text{O}_4$  не удалось получить из-за сильного фона. Линейная зависимость удельной намагниченности от напряженности магнитного поля свидетельствует о парамагнитных свойствах композита RGO- $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

В результате проведенных экспериментов были установлены следующие закономерности:

С уменьшением pH раствора МО эффективность сорбции композитом RGO- $\text{Co}_3\text{O}_4$  увеличивается (максимальные значения эффективности при pH 3 – 65,71%, при pH 7 – 42,33%, при pH 10 – 15,47%). Полученный результат связан с более сильным взаимодействием протонированных форм аминогрупп в молекуле красителя с отрицательно заряженными слоями оксида графита.

При увеличении температуры раствора красителя сорбция композитом RGO- $\text{Co}_3\text{O}_4$  уменьшается (максимальные значения эффективности при 25 °С – 40,70%, при 45 °С – 26,88%), так как при более высоких температурах превалирует десорбция и разрушение связей между красителем и композитом.

Из данных эксперимента видно, что ультрафиолетовое излучение способствует улучшению процесса деградации DOX (максимальное значение эффективности под УФ-излучением – 43,27%, без – 19,97%). Под действием УФ-излучения происходит возбуждение электронов оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , их переход из валентной зоны в зону проводимости. Образовавшаяся пара электрон-дырка вступает в окислительно-восстановительное взаимодействие с молекулами DOX и разрушает его.

*Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-00544).*





## Синтез и исследование свойств $\text{LaFeO}_3$ , допированного барием, как материала для газовых сенсоров

*Малинин Н.М.*

*Студент, 3 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 большое внимание уделяется сложным оксидам со структурой типа перовскита  $\text{ABO}_3$ . Их важным преимуществом по сравнению с другими материалами является возможность регулировать в широких пределах их сенсорные свойства путем частичного замещения катионов в позициях А и В перовскита.

Волокна  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.02, 0.044, 0.058$  согласно данным элементного анализа) были получены методом электроспиннинга (ЭС) из прекурсорсодержащих полимерных растворов с дальнейшим отжигом. Режим термообработки подбирался на основе данных, полученных для образцов на основе чистого  $\text{LaFeO}_3$ , отожженных в диапазоне  $500-900^\circ\text{C}$ . Анализ серии легированных образцов проводился методом порошковой рентгеновской дифракции (РФА), ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и исследованием сенсорных свойств.

Согласно данным РФА, все образцы содержат одну фазу, отвечающую чистому ферриту лантана, что может свидетельствовать об успешном замещении атомов La на Ba в позиции А. При этом рефлексы рентгенограмм смещаются в сторону больших углов очень незначительно, несмотря на значительное замещение катионов La ( $1.36 \text{ \AA}$ ) на большие ионы Ba ( $1.61 \text{ \AA}$ ). Это можно объяснить ограниченным внедрением бария в катионную подрешётку перовскита из-за его сегрегации на поверхности. В пользу данного предположения свидетельствуют два факта: определение размеров кристаллитов по формуле Шеррера выявило их монотонное уменьшение при увеличении количества Ba в перовските. Это может быть связано с уменьшением общей свободной энергии границ в местах контакта барий содержащей фазы с  $\text{LaFeO}_3$ , а также уменьшению суммарной величины поверхности контакта между собственными кристаллитами феррита лантана. Согласно данным ИК-спектроскопии, при увеличении содержания бария на поверхности растёт интенсивность полос поглощения, относящихся к карбонатным группам, что можно объяснить образованием на поверхности карбоната бария.

Исследование морфологии показало, что во всех случаях она представляет собой трёхмерную губчатую структуру со средним диаметром волокон  $250 \text{ нм}$ . Предполагается, что бимодальное распределение пор характерное для волокнистых материалов способствует транспорту газов-аналитов к поверхности и удалению продуктов реакции от неё, что позволит улучшить сенсорные свойства датчиков на их основе.

Сенсорные свойства материалов были изучены по отношению к ацетону, этанолу, CO,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  в сухом воздухе. При этом была выявлена селективная чувствительность образцов, допированных Ba, к ЛОС, в особенности к ацетону. Наилучшие результаты продемонстрировал образец с 2 ат. % Ba. Объяснить увеличение чувствительности легированных образцов можно ростом концентрации свободных носителей заряда в полупроводнике при гетеровалентном замещении, способных участвовать в процессах адсорбции-десорбции на поверхности. При этом последующее увеличение содержания Ba в веществе приводит к образованию избыточного количества дырок в п/п р-типа, которые не участвуют в химических реакциях на поверхности, из-за чего чувствительность материалов снижается. Селективность образцов к ЛОС можно объяснить многоэлектронностью процесса их окисления хемосорбированным кислородом, из-за чего больше электронов делокализуются при взаимодействии, сильнее меняется проводимость вещества, а следовательно, и сенсорный сигнал.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-01093.*





**Модификация микроструктурной организации зерен твердого электролита  $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  с применением шаровой мельницы и спекающих добавок**

**Маркопольский Р.Г., Тимушева Н.Б., Голубничий А.А.**

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Сколковский Институт Науки и Технологий, Москва, Россия*

*E-mail: [Roman.Markopolskii@skoltech.ru](mailto:Roman.Markopolskii@skoltech.ru)*

Аккумуляторы с электролитами на основе твердотельной керамики считаются перспективной альтернативой современным аккумуляторам с жидкими органическими электролитами, так как имеют потенциально более высокую плотность энергии и безопасны в эксплуатации. Одним из основных преимуществ некоторых твердых электролитов является возможность использования металлического лития в качестве анода. Однако практическое применение твердотельных аккумуляторов ограничено проблемой формирования литиевых дендритов в процессе циклирования, что приводит к короткому замыканию [1]. Поскольку рост дендритов преимущественно протекает по межзёренным границам поликристаллического твердого электролита, модификация границ зёрен, например, путём механоактивации и/или применения спекающих добавок, является перспективным подходом к подавлению роста литиевых дендритов и улучшению циклического ресурса твердого электролита.

Данная работа направлена на изучение влияния параметров синтеза и спекающих добавок на микроструктуру и электрохимические свойства твердого электролита  $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (Ga-LLZO) с кубической структурой граната. Ga-LLZO был выбран среди других твердотельных электролитов благодаря высокому значению Li-ионной проводимости ( $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$  См/см при 25 °C), широкому окну электрохимической стабильности (0.05 – 5 В отн. Li/Li<sup>+</sup>) и химической устойчивости к металлическому литию [2]. В качестве спекающей добавки использовался  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (LBO), так как он способствует жидкофазному спеканию, а также повышению электронного сопротивления границ зерен твердого электролита.

В ходе работы с помощью твердотельного синтеза с применением шаровой мельницы были получены однофазные образцы твёрдого электролита Ga-LLZO в виде функциональных мембран при различных концентрациях LBO (0.25 масс. % – 8 масс. %). Все образцы демонстрируют высокую ионную проводимость ( $4.1 \cdot 10^{-4}$  См/см) и имеют относительную плотность более 90 % относительно рентгенографической. Исследовано влияние различных параметров механоактивации и концентрации LBO на микроструктурную организацию мембран твёрдого электролита и их электрохимические свойства.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30003).*

### Литература

1. Milan E.R., Pasta M. The role of grain boundaries in solid-state Li-metal batteries // *Materials Futures*. 2022. Vol. 2. N. 1, P. 0 – 17.
2. Chen S., Zhang J., Nie L., Hu X., Huang Y., Yu Y., Liu W. All-Solid-State Batteries with a Limited Lithium Metal Anode at Room Temperature using a Garnet-Based Electrolyte // *Adv. Mater.* 2021. Vol. 33, № 1. P. 1 – 10.



## Экспериментальное и теоретическое исследование циклометаллированных комплексов иридия(III) с бензимидазольными и дибензофеназиновыми лигандами для разработки красных люминофоров

Мещерякова Е.А.<sup>1,2</sup>, Татарин С.В.<sup>2</sup>, Беззубов С.И.<sup>2</sup>

Студентка, 4 курс специалитета

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

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, Москва, Россия  
E-mail: [elizaveta.meshcheriakova@chemistry.msu.ru](mailto:elizaveta.meshcheriakova@chemistry.msu.ru)

Циклометаллированные комплексы иридия(III), благодаря своей стабильности, оптическим свойствам и широкому потенциалу их модификации являются перспективными люминофорами, однако низкие квантовые выходы люминесценции в области длинноволновой эмиссии препятствуют их активному применению. Одной из причин снижения эффективности их люминесценции является значительный вклад безызлучательной внутримолекулярной колебательной релаксации. Для его уменьшения и повышения квантового выхода люминесценции в настоящей работе предложено использование дибензофеназинового каркаса в качестве жесткого полиароматического лигандного фрагмента.

В данной работе на базе незамещенного дибензофеназина синтезированы и структурно охарактеризованы бис-циклометаллированный хлоридный димер  $[\text{Ir}(\text{dbpz})_2\text{Cl}]_2$  и соответствующий гетеролептический комплекс иридия(III)  $[\text{Ir}(\text{dbpz})_2\text{acac}]$  с ацетилацетоном в качестве дополнительного лиганда. Показано, что димерный комплекс демонстрирует узкую (FWHM – 40 нм) и сравнительно интенсивную (квантовый выход в толуоле – 30%) фосфоресценцию при комнатной температуре, что нехарактерно для класса бис-циклометаллированных хлоридов.

Для объяснения феномена были применены квантово-химические расчеты: методом DFT получены оценки энергии граничных орбиталей, рассчитано распределение спиновой плотности в  $T_1$  состоянии. Была разработана методология для быстрого предсказания положения максимума люминесценции ЦМК иридия(III) различной природы: нейтральных, катионных, а также комплексов с пространственно разделенным положительным и отрицательным зарядом (цвиттер-ионы), которую в дальнейшем удастся применять в работе с большим объемом данных, например, с привлечением методов машинного обучения.

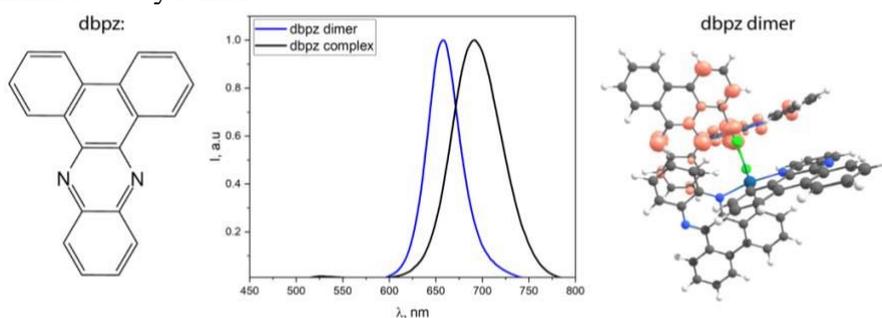


Рис. 1. Дибензофеназин, экспериментальные спектры люминесценции для хлоридного димера  $[\text{Ir}(\text{dbpz})_2\text{Cl}]_2$  и гетеролептического комплекса  $[\text{Ir}(\text{dbpz})_2\text{acac}]$ , визуализация распределения спиновой плотности в  $T_1$  состоянии для димера

**Химическое сшивание пленок оксида графена с легированием фтором и азотом****Митюшев Н.Д.<sup>1,2</sup>, Панин Г.Н.<sup>2</sup>, Баранов А.Н.<sup>2,3</sup>***Студент, 4 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Институт технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской  
академии наук, Московский район, Черноголовка, Россия*<sup>3</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [nikita.mit55@gmail.com](mailto:nikita.mit55@gmail.com)*

В настоящее время все активнее исследуются различные 2D материалы из-за их уникальных проводящих, химических и оптических свойств. На их основе можно изготавливать самые различные полупроводниковые устройства – транзисторы, фотодетекторы, сенсоры, мемристоры. Из всего разнообразия данных материалов выделяется оксид графена благодаря тому, что его очень просто химически модифицировать за счет большого количества реакционноспособных кислородосодержащих функциональных групп. В работе был предложен способ химического сшивания пленок оксида графена с возможностью контроля проводимости в широких диапазонах путем легирования донорными атомами азота [1].

Синтез пленок включал в себя два этапа – 1) термическую обработку оксида графена, с целью дегидратации карбоксильных групп на концевых участках частиц и их последующее сшивание в латеральной плоскости, и 2) восстановление гидразином в присутствии фторид ионов, варьирование концентрации гидразина определяло соотношение  $sp^2/sp^3$  гибридизации углерода, а также количество азотных групп в составе решетки оксида графена.

С помощью оптических, SEM и ТЕМ фотографий была оценена морфология полученных пленок, EDX картирование доказало равномерность встраиваемых атомов азота и фтора по всей площади пленки. С помощью КР, ИК и РФЭ спектроскопии было доказано изменение соотношения  $sp^2/sp^3$  гибридизации углерода после термической обработки и восстановления, декарбоксилирование группы O=C-OH на краевых участках чешуек оксида графена приводило к их сшиванию в субсантиметровые пленки. Также было показано наличие связанных функциональных фтор и азотсодержащих групп, а также динамика изменения состава функциональных групп пленок при варьировании концентрации гидразина на этапе гидротермального синтеза. С помощью измерения вольтамперных характеристик было выявлено снижение проводимости при увеличении концентрации гидразина, что связано с увеличением донорных центров в виде графитизированного азота и уменьшением числа кислородосодержащих групп, являющихся акцепторными центрами.

Данная методика позволяет получать тонкопленочные проводящие структуры, перспективные для изготовления сенсоров, оптоэлектронных устройств и ячеек памяти

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-49-00159*

**Литература**

1. Mitiushchev, Nikita, Eugene Kabachkov, Kirill Laptinskiy, Anatoly Firsov, Gennady Panin, and Andrei Baranov. One-Stage Process of Reduction, Fluorination, and Doping with Nitrogen of Graphene Oxide Films // ACS Applied Materials & Interfaces. 2023. V. 15, no.45. P. 52853-52862.





## Модификация межзеренных границ в катодных материалах на основе Ni-обогащенных слоистых оксидов с использованием спекающих добавок

*Михеева М.М., Савина А.А., Абакумов А.М.*

*Студентка, 1 курс магистратуры*

*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

*E-mail: [Maria.Mikheeva@skoltech.ru](mailto:Maria.Mikheeva@skoltech.ru)*

Ni-обогащенный слоистый оксид  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$  (NMC811) широко используется в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов благодаря своей высокой разрядной емкости (200 мАч/г) и плотности энергии (800 Втч/кг). Однако несмотря на высокие электрохимические показатели, широкое коммерческое применение NMC811 по-прежнему затруднено ввиду относительно низкого циклического ресурса. Проблема, связанная с деградацией электрохимической емкости, тесно связана, в первую очередь, с формированием микротрещин при заряде/разряде. В результате образования трещин и, как следствие, новых поверхностей, изменяется соотношение поверхность/объем, что ускоряет ухудшение свойств материала за счет различных механизмов химической и структурной деградации на поверхности и в объеме частиц. Как известно, трещиностойкость поликристаллических материалов критически зависит от размера, формы и преимущественной ориентации зерен, а также состава межзеренных границ, что определяет повышенное внимание к форме первичных частиц и их кристаллографической ориентации в агломератах Ni-обогащенных NMC.

Одним из возможных подходов к модификации межзеренных границ и одновременно изменению микроструктуры может быть добавление спекающих добавок на стадии высокотемпературного литирования смешанного прекурсора. По аналогии с керамическими системами, где контроль роста межзеренных границ осуществляется с использованием спекающих добавок, для катодных материалов также можно использовать, например, различные литий-содержащие эвтектические системы с подходящей температурой точки эвтектики [1,2]. Таким образом в данной работе рассмотрен способ модификации межзеренных границ и изменения микроструктуры первичных частиц в агломератах NMC811, основанный на использовании эвтектических смесей солей лития.

На первом этапе выполнения работы методом соосаждения был получен смешанный гидроксидный прекурсор  $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ . В качестве эвтектических смесей для высокотемпературного литирования были выбраны следующие системы:  $0,86\text{LiOH} - 0,14\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $0,52\text{Li}_2\text{CO}_3 - 0,48\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $0,78\text{LiOH} - 0,22\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $0,29\text{LiOH} - 0,71\text{NaOH}$ . Результаты, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, показали, что первичные частицы материала, отожженный с использованием эвтектической системы, имеют форму пластин, в то время как первичные частицы катодного материала, полученного в стандартных условиях, имеют форму прямоугольников.

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ) (проект № 23-73-30003).*

### Литература

1. BROOK R.J. Controlled Grain Growth. 1976. P. 331–364.
2. Min W., Xing A., Jun Z. The effect of sintering additives on ceramic material sintering densification process based on cellular automata model // Comput. Mater. Sci. 2014. Vol. 90. P. 16–22.





## Влияние структуры антенного лиганда на оптические свойства и электронное строение красителей на основе циклометаллированных комплексов Ru (II) с сопряженными 2-арилимидазолами

Мишурицкий С.А.<sup>1</sup>, Верзун С.А.<sup>1</sup>, Феоктистова А.В.<sup>1</sup>, Елин А.Д.<sup>1</sup>, Сиротин М.А.<sup>1,2</sup>, Лаврова М.А.<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 исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [sergei.mishurinskii@chemistry.msu.ru](mailto:sergei.mishurinskii@chemistry.msu.ru)

Комплексы рутения (II) используются в качестве сенсбилизаторов в солнечной ячейке Гретцеля и на данный момент демонстрируют рекордные значения эффективности работы ячейки. В состав красителя входят два типа лигандов: якорные, обеспечивающие связь с поверхностью полупроводника, и донорные, являющиеся донорами электронной плотности. В красителях-«чемпионах» в качестве якорных лигандов используется 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин, а в качестве донорных - монодентатные -NCS группы, комплексы с которыми лабильны, что приводит к быстрому падению эффективности ячейки. Замена изотиоцианата на бидентатный циклометаллированный лиганд позволяет повысить инертность комплексов, но в то же время приводит к ухудшению оптических и электрохимических свойств красителя, поэтому дизайн лигандов остается актуальной задачей. В качестве донорных лигандов в данной работе выбраны 2-арилимидазолы, которые легко можно модифицировать различными заместителями. Целью работы является синтез и исследование новых циклометаллированных комплексов рутения (II) с 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином и различными сопряженными 2-арилимидазолами.

На первом этапе работы синтезирована и исследована серия из пяти комплексов состава  $Ru(dmdcbp)_2(L-X)PF_6$ , где X - различные заместители в арильном фрагменте 1-фенил-2-арилбензимидазола (-H, -Cl, -NMe<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -OMe). Строение и состав полученных комплексов установлены методами ЯМР, MALDI, PCA, а оптические и электрохимические свойства изучены с помощью ЦВА, ЭСП и люминесцентной спектроскопии. При увеличении донорности заместителя происходит bathochromный сдвиг максимумов поглощения и испускания и уменьшение окислительно-восстановительного потенциала. Изучение кинетики испускания показало, что оно происходит из триплетного состояния, а время жизни возбуждённого состояния уменьшается при увеличении донорности заместителя. Фотоаноды, сенсбилизированные данными соединениями, протестированы в ячейке Гретцеля. Наибольшую эффективность продемонстрировал комплекс с двумя метокси-группами. Результаты исследований опубликованы [1].

Далее в качестве объектов исследования были выбраны соединения с заместителями, оказывающими иной эффект на электронную структуру красителя (σ-донор -CH<sub>3</sub>, σ-акцептор -CF<sub>3</sub>, σ-акцептор и π-донор -F, и линейный σ- и π-акцептор -CN). При исследовании данной серии были выявлены аналогичные первой закономерности.

Еще одним подходом к улучшению светопоглощающих характеристик является увеличение сопряженной системы донорного лиганда. Для изучения влияния сопряженной системы лиганда на оптические и электрохимические свойства комплексов синтезированы и исследованы комплексы с различными 1-фенил-2-арилфенантроидазолами в качестве донорных лигандов. Оказалось, что увеличение сопряженной системы приводит к незначительному увеличению коэффициентов экстинкции наряду с небольшим гипсохромным сдвигом максимумов поглощения.

### 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.



## Термическое поведение димерного циклометаллированного комплекса иридия(III) с 1,2-дифенилфенантроимидазолом в растворе и твердой фазе

Ныхрикова Е.В.<sup>1,2</sup>, Калле П.<sup>1</sup>, Киселева М.А.<sup>1,2</sup>, Татарин С.В.<sup>1</sup>, Беззубов С.И.<sup>1</sup>

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Широко востребованные в оптоэлектронике и других высокотехнологичных областях октаэдрические комплексы иридия(III) получают в 2 стадии через промежуточные димерные бис-циклометаллированные хлоридные комплексы. Циклометаллирование лигандов, создающих сильное стерическое напряжение в окружении иона иридия, может приводить к неоктаэдрическим хлоридным комплексам. В силу своего строения такие комплексы представляют собой не просто половинки димеров, а обладают качественно иными свойствами, например, высокой лабильностью, что может быть интересно в катализе. Такие соединения практически не изучены, в связи с чем любые надежно установленные факты о них существенно обогащают знания об этих интересных и перспективных комплексах иридия(III).

В работе изучено мономер-димерное равновесие бис-циклометаллированного комплекса иридия(III) на основе 1,2-дифенилфенантроимидазола в растворе (рис. 1) и проанализировано превращение димера в мономер в твердой фазе. С использованием спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H раствора комплекса в бензоле при разных температурах оценены термодинамические параметры равновесия. Изучение поведения димера в твердой фазе с помощью РФА при разных температурах показало, что при нагревании в диапазоне температур от 150 до 495 К происходит необратимое превращение желтого димера в оранжевый мономер (Рис. 2, 3).

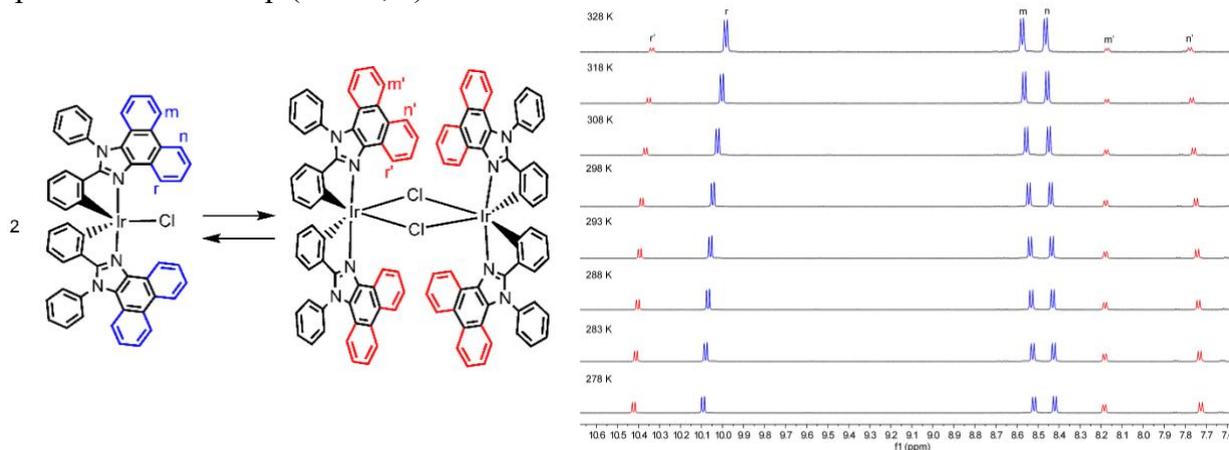


Рис. 1. Равновесие мономер-димер и спектры <sup>1</sup>H ЯМР в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> при разных температурах.

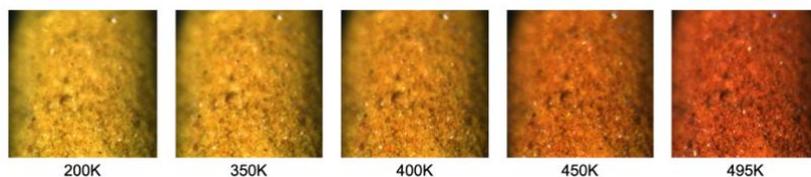


Рис. 2. Изменение цвета порошка димера при нагревании: разложение димера и образование мономера.

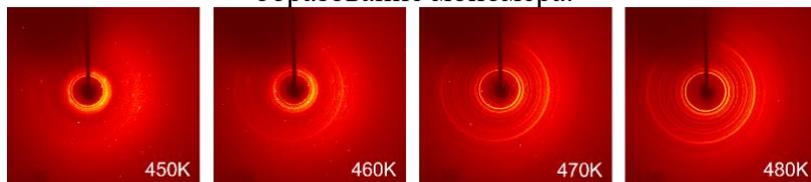


Рис. 3. Дебаеграммы, иллюстрирующие превращение димера в мономер при нагревании.



## Получение и исследование магнитных свойств сверхпроводящих нанонитей In–Pb

Осинцев Т.А.<sup>1,2</sup>, Ноян А.А.<sup>1</sup>, Напольский К.С.<sup>1,2</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,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия

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

Металлические нанонити являются перспективным материалом для сверхпроводящей микроэлектроники. Система In–Pb, в частности, интересна тем, что параметр Гинзбурга-Ландау, определяющий поведение сверхпроводника во внешнем магнитном поле, может изменяться в широком диапазоне в зависимости от содержания свинца в сплаве [1]. Эффективным методом получения нанонитей металлов и сплавов является темплатное электроосаждение (например, в матрицу анодного оксида алюминия), однако данный метод не применялся для получения нанонитей In–Pb, магнитные свойства таких нанонитей так же не были исследованы.

Нами предложен смешанный сульфатный электролит состава 0.25 M In(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 4.0 mM Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1.25 M NaNH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, из которого в диффузионном режиме (–0.4 В относительно In электрода) многократным доразщиванием до поверхности получен нанокомпозит InPb<sub>x</sub>/АОА со средним диаметром пор 200 нм. Методом квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии определена массовая доля свинца в 44.9 % в полученных нанонитях. Магнитные измерения массива показали, что критическая температура составляет 5.2 К (рис. 1а), что значительно отличается от критических температур индия и свинца в объемном состоянии: 3.4 К и 7.2 К соответственно, магнитное поведение соответствует сверхпроводнику II типа. Также обнаружено значительное различие в кривых намагничивания массивов полученных нанонитей и нанонитей In такого же диаметра [2] (рис. 1б) – кривой In–Pb соответствует большее значение параметра Гинзбурга-Ландау и наблюдается гистерезис, по-видимому, обусловленный пиннингом абрикосовских вихрей или поверхностных барьером.

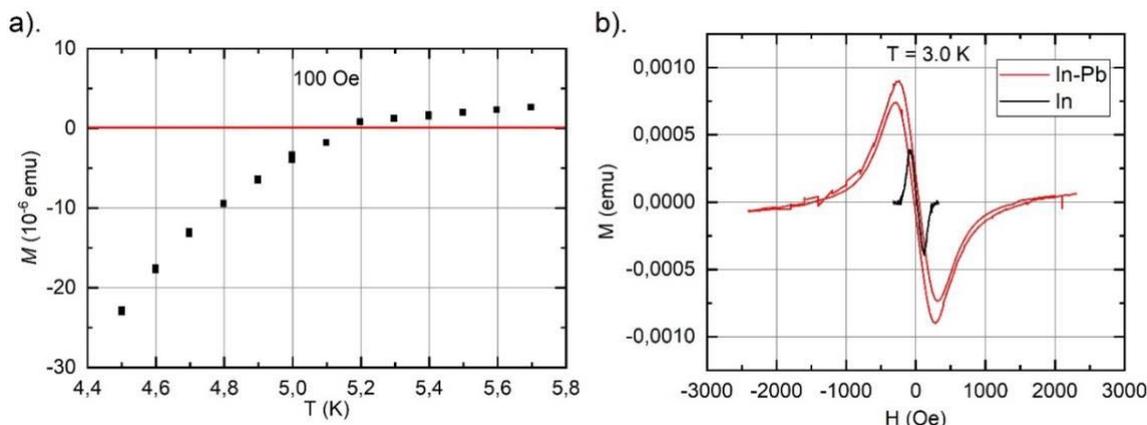


Рис. 1. а). Температурная зависимость магнитного момента для массива нанонитей In–Pb (величина поля 100 Э); б). Кривые намагничивания массивов нанонитей In–Pb и In [2] диаметром 200 нм при температуре 3 К.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 24-23-00450.

### Литература

1. Werner T., Tidecks R. Critical current and Ginsburg-Landau parameters for whiskers from the In-Pb system // *Cryogenics*. 1986. Vol. 26. № 10. P. 556.
2. Noyan A.A., Ovchenkov Y.A., Ryazanov V.V., Golovchanskiy I.A., Stolyarov V.S., Levin E.E., Napolskii K.S. Size-Dependent Superconducting Properties of in Nanowire Arrays // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. № 22. P. 4095.



## Синтез молекулярных карбоксилатных комплексов Pt(II) с ароматическими и алифатическими карбоновыми кислотами

Панина М.В.<sup>1,2</sup>, Сулимова О.В.<sup>1,2</sup>, Сосунов Е.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

E-mail: [maaria381@gmail.com](mailto:maaria381@gmail.com)

Молекулярные карбоксилатные комплексы платины(II) являются перспективными соединениями в современной неорганической химии в связи с их потенциальными биотерапевтическими свойствами [1], а также в качестве возможных прекурсоров нанесенных катализаторов [2].

На данный момент существует большое количество комплексов платины(II) с бидентатными N-донорными лигандами и широким рядом дикарбоновых алифатических кислот. Наиболее распространенная схема получения подобных соединений с карбоновыми кислотами заключается в обменной реакции хлоридных производных платины с соответствующими солями серебра, что, однако, не имеет практической ценности в случае одноосновных кислот.

Предложенный нами метод синтеза молекулярных комплексов платины(II) с одноосновными ароматическими и алифатическими карбоновыми кислотами сводится к получению катионно-анионного комплекса  $[PtPy_4](OOCMe)_2$  [3], который на следующих этапах синтеза подвергается термолизу или реагирует с расплавами ароматических и алифатических карбоновых кислот, образуя молекулярные комплексы вида  $[Py_2Pt(OOCR)]_2$  (R = Me (рис. 1), 'Bu (рис. 2), Ph) с выходами более 70 %.

Полученные молекулярные комплексы платины также могут вступать в реакции с карбоксилатами других металлов, подобно близким по структуре комплексам палладия [4], образуя полиядерные карбоксилатно-мостиковые соединения, что было показано на примере комплекса  $\{Py_2Pt(\mu-OOC'Bu)_2Cu_2(\mu-OOC'Bu)_4\}_n$ .

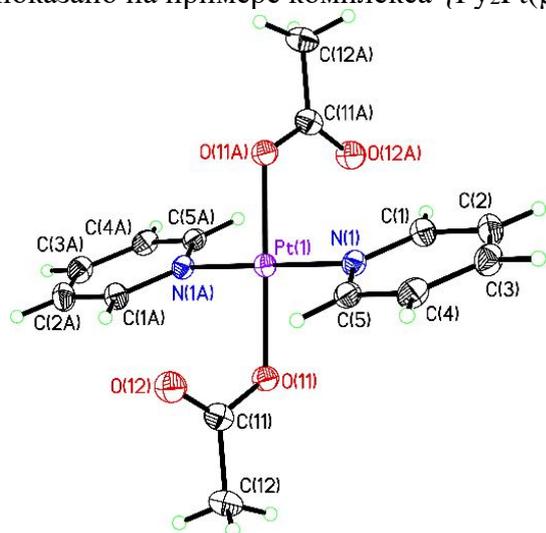


Рис. 1. Кристаллическая структура  $[Py_2Pt(OOCMe)_2]$

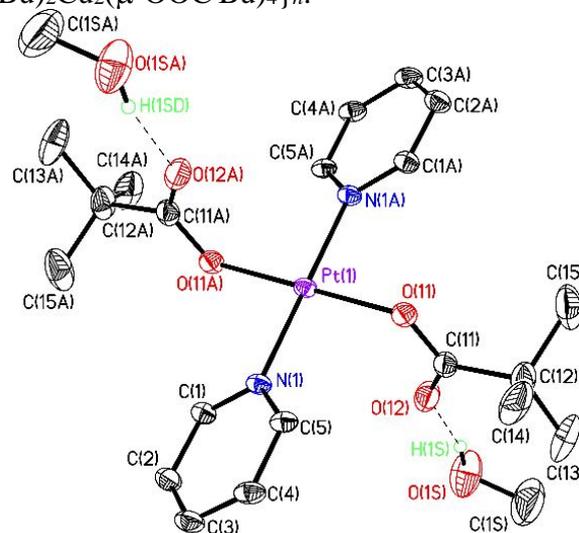


Рис. 2. Кристаллическая структура  $[Py_2Pt(OOC'Bu)_2] \cdot 2MeOH$

### Литература

1. Yaru Li et al. // Bioorg. Chem. 2021. Vol. 107. P. 104636.
2. Wang S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6. No. 15. P. 12429.
3. Yakushev I.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2023. Vol. 49. No. 1. P. 51.
4. Pasyanskii A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. Vol. 42. No. 9. P. 608.



## Сравнительная характеристика нитропруссидных комплексов кобальта, кальция, натрия относительно тромбов курицы

Портнова Д.А.

Студентка, 1 курс бакалавриата

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

ИТХТ им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА, Москва, Россия

E-mail: [dportnova400@gmail.com](mailto:dportnova400@gmail.com)

Данная работа является исследованием влияния комплексов на тромбообразование у куриц, с дальнейшим использованием данного вещества для людей против тромбоза. С целью предотвращения возникновения деменции. Соединения  $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$  (1),  $\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$  (2) были синтезированы в водных растворах из соответствующих солей кобальта(II), кальция(II) и нитропруссиды натрия, взятых в мольном соотношении  $\text{Co}, \text{Ca}: [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] = 1:1$ .

Целью работы является синтезирование нитропруссидных комплексов, с целью дальнейшего изучения на цитотоксичность против тромбоза. Прочность ионной связи гораздо выше донорно-акцепторного взаимодействия, поэтому ионная связь между внешней и внутренней сферой должна быть прочнее. Чем больше электроотрицательность, тем крепче ионная связь, следовательно, стабильнее комплекс. Токсичность у вещества будет ниже. Электроотрицательность  $\text{Co} = 1,9$ , в то время как у  $\text{Na} = 0,9$  и  $\text{Ca} = 1$  [1].

Диаметр стакана, в котором были сделаны замеры 5 см – эталон, поэтому размеры изменения клеток, будут высчитываться как доля от этого числа и измеряться в трех положениях: верхнее, поперечное, нижние. Плотность стенок клеток может изменяться, т.к. меняются электрические слои частиц, т.е. проводимость оболочки велика по сравнению с проводимостью частицы и что ее толщина мала по сравнению с радиусом частицы [2]. Сравнения данных будет производиться по данным первоначального тромба: верхнее: 0,05 см, поперечное: 0,04 см, нижние: 0,03 см. Все тромбы были взяты из куриного бедра. Здоровые вены не источаются, т.к. стенки сосудов эластичные. Ширина крыла 3 см – эталон, поэтому диаметр сосуда, высчитываться как доля от этого числа:  $3 \cdot 0,12 = 0,36$  см [3].

Средние соли комплексов не влияют на изменение тромба (Таблица 1).

Таблица 1. Сравнительная характеристика нитропруссидных комплексов на тромбы курицы

Вещество:	Промежуток времени, мин:															Среднее значение изменения толщины тромба, см						
	2	10	30	60	2	10	30	60	2	10	30	60	360	720	1440		360	720	1440	360	720	1440
	Верхнее			Поперечное			Нижние			Верхнее			Поперечное				Нижнее					
Для Co	0,09	0,05	0,05	0,05	1,04	0,05	0,04	0,085	1,035	0,03	0,04	0,05	0,06	0,065	0,07	0,09	1	1,005	0,06	0,07	0,08	Верхнее: 0,06 Поперечное: 0,2 Нижние: 0,05
Для Ca	0,4	0,5	0,55	0,65	0,35	0,3	0,25	0,2	0,4	0,5	0,6	0,25	0,2	0,15	0,12	0,1	0,5	0,4	0,3	0,7	0,5	Верхнее: 0,4 Поперечное: 0,5 Нижнее: 0,6
Для Na	0,08	0,06	0,05	0,05	1,03	0,04	0,04	0,085	1,035	0,03	0,04	0,05	0,07	0,065	0,07	0,09	1	1,005	0,06	0,07	0,08	Верхнее: 0,17 Поперечное: 0,4 Нижнее: 0,2

### Литература

1. Кисилёв, Ю.М. Химия координационных соединений – научная литература, 2014.
2. Робертсон, Л.П. Диэлектрическое поведение коллоидных частиц с двойным электрическим слоем – научная литература, 1932.
3. Корчемкин, В.Н. Сравнительная характеристика клеток красной крови эмбрионов кур на 5, 10, 15, 20 сутки инкубации – научная литература, 2021.



## Особенности синтеза, строения и биологических свойств комплексных соединений меди(II) с амидоксимами

Потылицына С.М.<sup>1,2</sup>, Кошенкова К.А.<sup>2</sup>, Беккер О.Б.<sup>3</sup>, Еременко И.Л.<sup>2</sup>, Луценко И.А.<sup>2</sup>

Студентка, 1 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова, Москва, Россия

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

Проблема туберкулеза остается второй после ВИЧ среди инфекционных заболеваний, терапия которого блокируется благодаря быстрой выработке микобактериями различных видов резистентности. Одним из путей решения данной проблемы является создание биологически активных веществ с новым механизмом действия. Возможно, такими молекулами могут стать координационные соединения с эссенциальными (жизненно необходимыми) металлами (Cu, Zn, Co, Fe, Mg и др.).

Комплексообразователем выступала медь, поскольку является важным микроэлементом для живых организмов, участвует во всех аспектах метаболизма, включая удаление свободных радикалов и метаболизм железа.

Производные β-аминопропиоамидоксимов, обладающие противотуберкулезной активностью, были выбраны в качестве лигандов и для усиления биологической активности использовался 1,10-фенантролин. Цель данного исследования заключалась в разработке способов получения координационных соединений меди(II) на основе β-аминопропиоамидоксимов с 1,10-фенантролином, определение структуры, физико-химических свойств и биологической активности в отношении модельного непатогенного штамма *Mycobacterium smegmatis*.

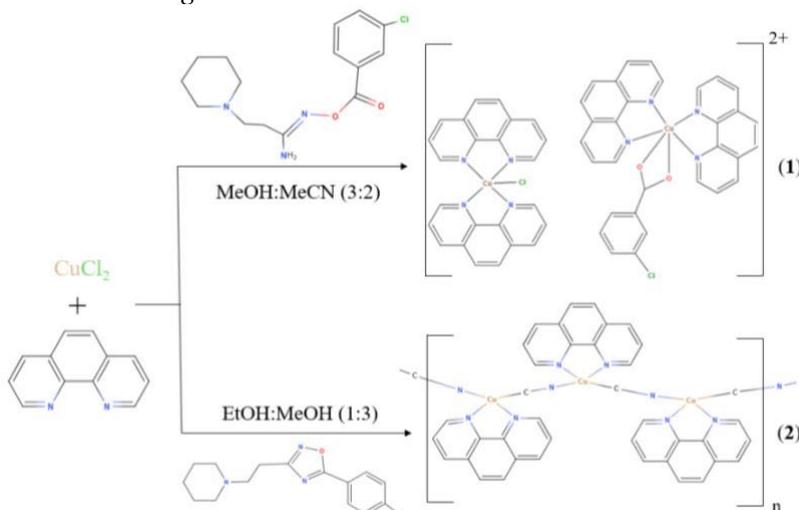


Рис. 1 Синтез координационных соединений (1) и (2)

С помощью различных синтетических подходов (рис. 1) были получены смешанно-лигандный  $[ \{ \text{Cu}(\text{phen})_2\text{benz} \} \{ \text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl} \} ]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^- \cdot \text{benz} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (1) и полимерный  $[\text{Cu}_3(\text{CN})_3\text{phen}_3]_n$  (2) комплексы. Оба соединения выделены в виде монокристаллов, строение расшифровано методом рентгеноструктурного анализа, чистота подтверждена РФА и элементным анализом. Для всех полученных координационных соединений были определены минимальные ингибирующие концентрации в отношении штамма *M. smegmatis*.



## Синтез и исследование материалов на основе фосфатов магния для создания высокопористых керамических костных имплантатов методами 3D печати

Пупанова А.К.<sup>1</sup>, Климашина Е.С.<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: [p.saashaaa.05@gmail.com](mailto:p.saashaaa.05@gmail.com)

В настоящее время остро стоит проблема поиска новых составов, разработки и производства биоматериалов для замены костной ткани. На сегодняшний день материалы на основе фосфатов магния перспективны для создания высокопористых керамических прототипов костных имплантатов методами 3D-печати.

Существуют несколько причин, по которым фосфаты магния являются лучшими кандидатами для ортопедического применения по сравнению с широко применимыми фосфатами кальция:

1. Магний может легко заменять кальций в минералах организма благодаря их химическому сходству (ионный радиус  $Mg^{2+}$  равен 0.86 Å, а  $Ca^{2+}$ —1.14 Å) [0], при этом образуя более растворимые соединения.

2. Mg выполняет важную функцию: высвобождение ионов  $Mg^{2+}$  усиливает активность остеокластов и остеобластов, стимулируя биологические процессы, связанные с быстрым запуском образования новой костной ткани.

3. В то же время ионы  $Mg^{2+}$  действуют как ингибиторы кристаллизации гидроксиапатита и подавляют нежелательный избыточный рост костной ткани, регулируя её метаболизм. [0]

На первый взгляд, самым простым для получения дисперсных порошков является метод осаждения из растворов, однако для фосфатов магния не было исследовано влияния всех параметров синтеза. В рамках работы изучалось, как различные условия проведения реакций, а именно pH, температура, время и концентрация исходных веществ, влияют на состав получаемых фосфатов магния. В качестве прекурсоров использовались различные соли магния и фосфорная кислота в стехиометрических соотношениях. Все реакции осуществлялись при pH=10 и температуре 22 °C. Полученные вещества были охарактеризованы с помощью методов РФА, РЭМ, измерения гранулометрии.

Для того чтобы задать оптимальную пористую структуру и форму импланта, планируется использовать технологии аддитивного производства или 3D-печать. С помощью методов автоматизированного проектирования и производства можно намного быстрее изготавливать каркасы с контролируемой структурой импланта: размерами и геометрией пор, пористостью, шероховатостью. Все это позволит управлять процессами роста, дифференцировки и пролиферации костной ткани, а также подобрать и изготовить оптимально имплантат по форме дефекта. [0]

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00396, <https://rscf.ru/project/24-29-00396/>.

### Литература

1. Неорганическая химия. Практикум / Е.И. Ардашникова, Е.Д. Демидова, В.А. Алешин; под ред. А.В. Шевелькова. —М.: Лаборатория знаний, 2021.
2. P. Sikder, C. R. Grice, S. B. Bhaduri // Surf. Coat. Technol. 2019. Vol. 374. P. 276–290.
3. Khalaf AT, Wei Y, Wan J, Zhu J, Peng Y, Abdul Kadir SY, et al. Bone tissue engineering through 3D bioprinting of bioceramic scaffolds: a review and update // Life (Basel). 2022.





## Получение и исследование фотокаталитической активности нанокompозитов на основе феррита никеля и серебра

Развозжаева В.Е., Сайкова С.В., Немкова Д.И.

Студент 3 курс специалитета

Сибирский Федеральный Университет, Институт цветных металлов, кафедра физической и неорганической химии, Красноярск, Россия.

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

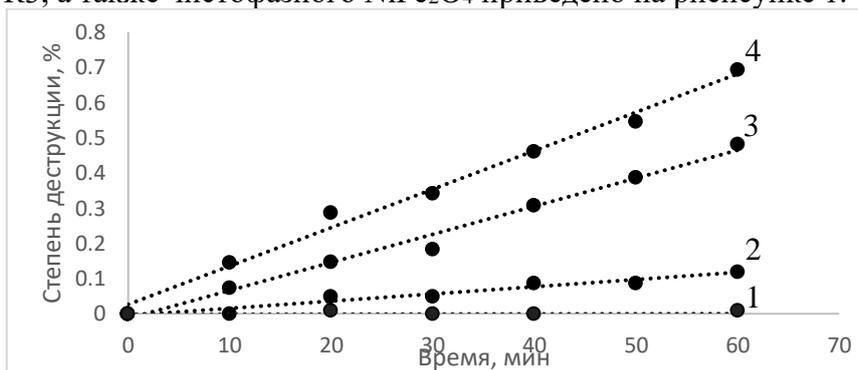
При реализации технологического процесса производства с применением красителей образуются сточные воды, характерной особенностью которых является интенсивная окраска. Они являются источником загрязнения окружающей среды. Для очистки сточных вод от органических красителей могут быть использованы наночастицы благородных металлов, проявляющие фотокаталитическую активность. Использование нанокompозитов на основе магнитных материалов и, например, серебра позволяет извлекать их из рабочей среды после использования. Так нанокompозиты феррита никеля с серебром являются активными фотокатализаторами, которые под действием ультрафиолета разлагают молекулы красителей. Это их свойство может решить проблему очистки сточных вод от красителей.

Цель работы – получение и исследование фотокаталитической активности нанокompозитов на основе феррита никеля и серебра. Синтез композита  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$  проводится методом пропитки с последующим прокаливанием смеси при  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . По данным РФА, полученные магнитные образцы представляют собой композиты, содержащие феррит никеля и серебро, массовые доли Ag приведены в таблице 1.

Таблица 1. Фазовый состав образцов, масс. %

Формула	K1	K2	K3
Мольная доля Ag ( $\chi$ %)	3.7	16.0	18.2
Массовая доля Ag ( $\omega$ %)	1.1	9.6	10.5

Фотокаталитическая активность композитов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$  исследовалась на примере фотодегradации органического красителя кристаллического фиолетового. Изменение оптической плотности красителя в максимуме поглощения (при длине волны 590 нм) в зависимости от длительности процесса фотокаталитического разложения для полученных образцов K1-K3, а также чистофазного  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  приведено на рисунке 1.



$\lambda_{\text{max}} = 590\text{ нм}$ ,  $m = 100\text{ мг}$ , 1 –  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , 2 – образец K1, 3 – образец K2, 4 – образец K3

Рис. 1. Изменение степени деструкции кристаллического фиолетового в зависимости от длительности процесса фотокаталитического разложения.

Наблюдается прямая зависимость фотокаталитической активности от мольной доли Ag (%) и массы навески полученных нанокompозитов. Оптимально для разложения  $2,5 \cdot 10^{-5}\text{ М}$  кристаллического фиолетового оптимально использовать 20 мг нанокompозита  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$  с массовым содержанием 23 мол. % Ag.



**Синтез и исследование смешанных фосфатов натрия и титана - ниобия****Разуваева В.А.<sup>1</sup>, Черкащенко И.Р.<sup>2,1</sup>***Студент, 2 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: [varvara.r2004a@gmail.com](mailto:varvara.r2004a@gmail.com)*

Разработка металл – ионных аккумуляторов – актуальная проблема современной энергетики. На протяжении последних десятилетий активно внедряются в производство безуглеродные электродные материалы для литий – ионных батарей, в том числе на основе смешанных оксидов титана – ниобия [1]. Поскольку литий – ионные аккумуляторы слишком дороги, в качестве альтернативных систем были предложены натрий – ионные аккумуляторы. В отличие от лития, интеркаляция натрия в оксидах титана – ниобия затруднена, и в качестве объекта исследования был выбран смешанный фосфат натрия и титана – ниобия со структурой NASICON, поскольку аналогичное соединение с ванадием демонстрирует перспективные электрохимические характеристики [2].

Синтез  $\text{Na}_x\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.5 - 1$ ) проводился с помощью золь – гель метода Печини с использованием моногидрата лимонной кислоты и поливинилового спирта, в качестве источников ниобия и титана были взяты  $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и металлический титан, предварительно растворённый в смеси концентрированных растворов аммиака и пероксида водорода. После чего проводился двухстадийный отжиг в инертной атмосфере с варьированием условий на второй стадии (температура, длительность).

В зависимости от условий отжига (закрытая или открытая система), было получено две группы однофазных образцов, рентгенограммы которых были полностью проиндексированы в ромбоэдрической ячейке (пр.гр.  $R-3c$ ) с параметрами  $a = 8.568(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.027(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 1400.3(5) \text{ \AA}^3$  и  $a = 8.509(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.414(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 1405.4(3) \text{ \AA}^3$  соответственно. Сопоставление соответствующих дифрактограмм показало, что, помимо различного положения пиков, соответствующих одним и тем же рефлексам, также существенно отличаются относительные интенсивности некоторых из них. Это может свидетельствовать о различном распределении катионов натрия в структурном каркасе NASICON, в частности, о разной заселённости позиции Na1.

Содержание остаточного углерода в образцах было определено методом термогравиметрии, а катионный состав – методом элементного анализа. Электрохимические свойства были исследованы в натриевых полужайках (ЦВА, гальваностатические измерения); оба образца продемонстрировали обратимую электрохимическую активность в интервале потенциалов 0.8-2.7 В отн.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , при этом в их поведении наблюдались некоторые отличия, выявление причин которого требует проведения дальнейших экспериментов.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда РНФ - 23 – 13 – 000*

– 71

**Литература**

1. Ben N., Peng Z., Sen Z., Qilin L., Qiuping L., Lei W. High – rate lithium storage of  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ /reduced graphene oxide // *Ceramics Intl.* 2021. Vol. 47. P. 1177 - 1183
2. Khasanova N. R., Panin R. V., Chercashchenko I. R., Zakharkin M. V., Novichkov D. A., Antipov E. V.  $\text{NaNbV}(\text{PO}_4)_3$ : Multielectron NASICON-Type Anode Material for Na-Ion Batteries with Excellent Rate Capability // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2023. Vol. 15. P. 30272 – 30280.



## Композитные материалы на основе карбонатапатита и биорезорбируемых полимеров для тканевой инженерии

Рындык М.П.<sup>1,2</sup>

Студент, 4 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 композитных материалов для костной хирургии и ортопедии является актуальной задачей. Широко применяемые для костного протезирования гидроксиапатит (НАр) и  $\alpha$ - и  $\beta$ -трикальцийфосфаты (ТСР) обладают серьёзным недостатком – неудовлетворительной скоростью биорезорбции, ТСР – слишком высокой НАр – слишком низкой. Недавно было показано [1], что высокой биосовместимостью и биорезорбцией обладает карбонизированный апатит (carbonated apatite, САр). Также было показано, что поли(этиленфосфорная кислота) ( $-\text{OP}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ )<sub>n</sub> (РЕРА) обладает высокой остеоиндуктивностью [2]. Поэтому мы решили приготовить композитные материалы с оптимальными биологическими свойствами на основе САр и РЕРА, а также других биорезорбируемых полимеров.

Синтезированы карбонатапатиты двух различных морфологий – пластинчатой (рСАр) и гексагональной (hСАр). Исследования *in vitro* и *in vivo* показали скорость растворения и биорезорбции САр, промежуточную между НАр и ТСР, а также наиболее высокую биосовместимость рСАр (Рис. 1). Проведены эксперименты по регенерации костной ткани на модели дефекта большеберцовой кости крыс с использованием гранул рСАр, а также рСАр, содержащего РЕРА (рСАр-РЕРА) и других биорезорбируемых полимеров. В ходе экспериментов по исследованию биосовместимости и биорезорбции были получены превосходные результаты, которые будут обсуждены в докладе.



Рис. 1. Карбонатапатит с пластинчатой морфологией (рСАр), карбонатапатит с гексагональной морфологией (hСАр), сравнительная эффективность резорбции *in vivo* для НАр,  $\beta$ -ТСР, рСАр, hСАр, анизотропия кристаллов СаР

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант 21-73-30010

### Литература

- Nifant'ev I.E., Ryndyk M.P., et al. Crystalline Micro-Sized Carbonated Apatites: Chemical Anisotropy of the Crystallite Surfaces, Biocompatibility, Osteoconductivity, and Osteoinductive Effect Enhanced by Poly(ethylene phosphoric acid) // ACS Appl Bio Mater. 2023. Vol. 6. P. 5067–5077
- Nifant'ev I. E., et al. Osteogenic Differentiation of Human Adipose Tissue-Derived MSCs by Non-Toxic Calcium Poly(ethylene phosphate)s // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 6242-6253

**Особенности синтеза и термического поведения пивалатов РЗЭ****Сабитова И.А., Цымбаренко Д.М.***Студентка, 4 курс специалитета**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 благодаря уникальным физико-химическим свойствам соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) активно применяются в различных областях. В том числе, смешанно-металлические европий-тербиевые координационные полимеры используются в качестве люминесцентных сенсорных материалов.

Ранее были хорошо изучены и охарактеризованы пивалаты РЗЭ (соли 2,2-диметилпропановой кислоты,  $\text{Piv}^-$ )  $[\text{Ln}(\text{Piv})_3]_\infty$ , полученные нагреванием до 130 °С в вакууме сольватов пивалатов  $[\text{Ln}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6]$  [1]. Для данных координационных полимеров в ряду от La к Lu изменяется тип координации  $\text{Piv}^-$ , что приводит к образованию двух структурных типов: для начала ряда характерна хелатно-мостиковая координация  $\text{Piv}^-$ , а для конца ряда – мостиковая. Однако для РЗЭ середины ряда (Sm – Tb), вероятно, происходит смешение двух типов координации и, соответственно, образование рентгено-аморфного продукта.

В данной работе при нагревании до 200 °С на воздухе  $[\text{Ln}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6]$ , полученных по известной методике [1], были синтезированы  $[\text{Ln}(\text{Piv})_3]_\infty$  (Ln=Sm, Eu, Gd, Tb,  $\text{Eu}_{0.04}\text{Tb}_{0.96}$ ,  $\text{Eu}_{0.009}\text{Tb}_{0.991}$ ) другого структурного типа. Целью данной работы является исследование состава, термического поведения и люминесцентных свойств полученных координационных полимеров. Состав веществ подтверждали методами РФА, ТГА, МС-ИСП, ИК спектроскопией. Для полученного  $[\text{Gd}(\text{Piv})_3]_\infty$  было проведено индентирование порошковой рентгенограммы и определены параметры элементарной ячейки.

Полученные соединения при нагревании устойчивы на воздухе до 300 °С и разлагаются при дальнейшем нагревании до оксидов соответствующих РЗЭ. Для более детального изучения процесса разложения  $[\text{Gd}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6]$  были проведены политермические рентгеновские эксперименты на воздухе (25-200 °С) и в вакууме (25-130 °С), по результатам которых установлено, что отщепление молекул  $\text{HPiv}$  и образование  $[\text{Gd}(\text{Piv})_3]_\infty$  на воздухе происходит при 70-80 °С, а в вакууме – при 50-60 °С.

Для смешанно-металлических комплексов тербия-европия изучили отношение интенсивности полос люминесценции Eu ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) к Tb ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ) (luminescence intensity ratio, LIR). При нагревании  $[(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6]$  до температур отщепления молекул  $\text{HPiv}$  на воздухе и в вакууме происходит резкое увеличение LIR, при этом значение LIR для комплексов одного состава, но полученных в различных условиях различается. Также в температурном диапазоне -150–25 °С исследовано поведение LIR для  $[(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})(\text{Piv})_3]_\infty$ , полученных при нагревании на воздухе и в вакууме.

Таким образом, изучено термическое поведение и процесс образования  $[\text{Ln}(\text{Piv})_3]_\infty$  двух типов, а также исследовано влияние строения комплексов и температуры на люминесцентные свойства.

**Литература**

1. D. Tsybarenko, 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



## Нанокompозиты на основе SnO<sub>2</sub>, модифицированного La(III), для детектирования паров короткоцепочечных жирных кислот

Сагитова А.С., Кривецкий В.В., Румянцева М.Н.

Студент, 6 курс специалитета

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

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

Определение концентрации летучих органических соединений в выдыхаемом воздухе – перспективный и эффективный инструмент для мониторинга состояния здоровья [1]. Для этого могут быть использованы полупроводниковые металлооксидные газовые сенсоры, которые отличаются высокой чувствительностью, миниатюрностью, низким энергопотреблением и низкой стоимостью. Перспективным подходом для повышения их чувствительности в случае детектирования газов кислой природы является снижение кислотности поверхности материала за счет введения катионов с более высокой основностью по сравнению с катионом полупроводниковой матрицы [2]. В данной работе демонстрируется выраженная сенсорная чувствительность нанокompозитов на основе SnO<sub>2</sub>, модифицированного La(III), по отношению к короткоцепочечным жирным кислотам (КЖК): муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной.

Материалы были синтезированы методом распылительного пиролиза в пламени и охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота с расчетами по модели БЭТ, просвечивающей электронной микроскопии с EDX-картированием. Идентификацию поверхностной сегрегационной La-содержащей фазы проводили методом рамановской спектроскопии. Кислотные свойства материалов исследовали методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>) с идентификацией продуктов десорбции с использованием масс-спектрометра.

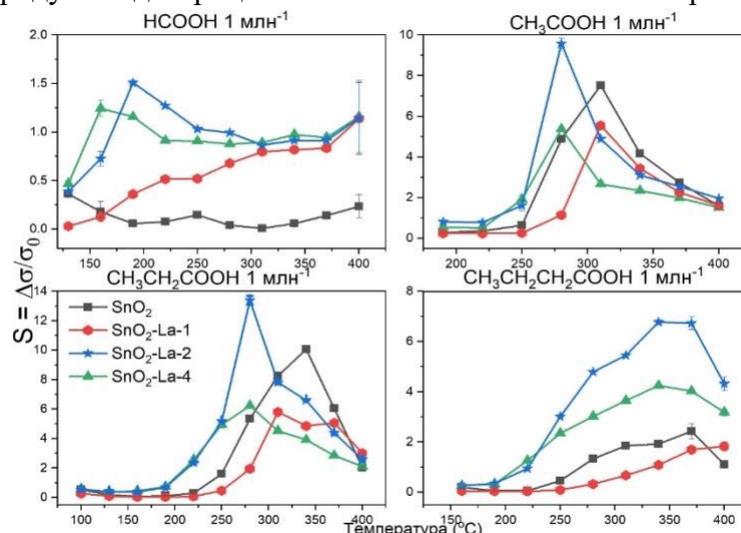


Рис. 1. Температурная зависимость сенсорного сигнала по отношению к КЖК

Снижение льюисовской кислотности поверхности SnO<sub>2</sub> приводит к специфическому увеличению сенсорного сенсора по отношению к газам с кислотными свойствами, таким как КЖК и H<sub>2</sub>S. Полученные материалы способны детектировать КЖК в концентрациях ниже 1 ppm, в том числе в условиях высокой влажности (RH = 80%).

Работа поддержана грантом РФФ 22-13-00111.

### Литература

1. Rondanelli M. et al. Volatile organic compounds as biomarkers of gastrointestinal diseases and nutritional status // J. Anal. Methods Chem. 2019. Vol. 2019.
2. Marikutsa A. et al. The Key Role of Active Sites in the Development of Selective Metal Oxide Sensor Materials // Sensors. 2021. Vol. 21, № 7.

## Беспрецедентный новый класс катионных хелатирующих триазапентадиеновых лигандов.

**Сапронов А.А., Цховребов А.Г.**

Студент, 4 курс бакалавриат

Российский университет дружбы народов,

факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: [sapronov\\_aa@pfur.ru](mailto:sapronov_aa@pfur.ru)

За последние десятилетия синтезировано и изучено огромное количество нейтральных или отрицательно заряженных лигандов, однако катионные лиганды встречаются гораздо реже. В данном докладе будет обсуждено получение и координационная химия беспрецедентного нового класса катионных хелатирующих лигандов.

Ранее нами были описаны новые 1,2,4-селенодиазолиевые соли, образующиеся за счет реакции [3+2] циклоприсоединения между амбифильными пиридилселенильными реагентами и нитрилами в мягких условиях [1]. В рамках данной работы было решено выполнить реакцию с натрий дигианимидом. Продуктом бисциклоприсоединения является новый селеносодержащий хелатирующий лиганд, несущий на себе суммарный положительный заряд. Хелатирующая способность объясняется наличием триазапентадиенового фрагмента [2].



Схема 1. Синтез комплексов натрия с новым лигандом SeTAP

В докладе так же будет показано, что трансметаллирование с натрия на другие металлы, представляет собой легкий способ получения комплексов с новым катионным лигандом (Схема 1).

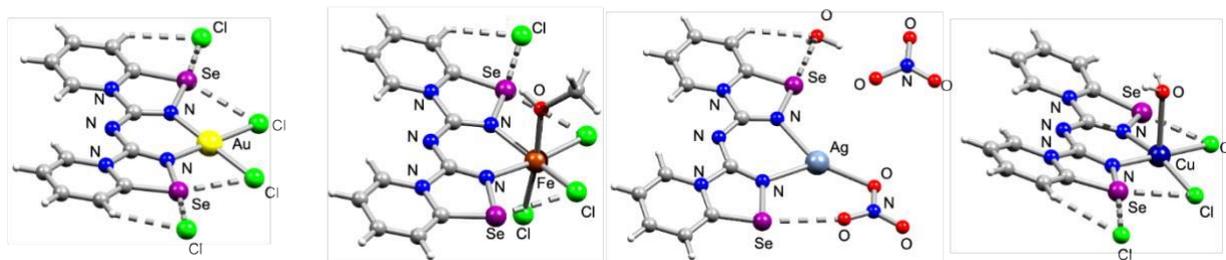


Рисунок 1. Структуры комплексов переходных металлов с новым лигандом SeTAP

Кроме того, будут обсуждены некоторые структурные особенности данных соединений. Все новые соединения полностью охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа и комплекса физико-химических методов (Рисунок 1).

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 22-73-10007).

### Литература

1. Khurstalev 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...N contacts //Dalton Transactions. – 2021. – Т. 50. – №. 31. – С. 10689-10691.
2. Dauer D. R. Heterocyclic substituted methanides as promising alternatives to the ubiquitous nacsac ligand //Dalton Transactions. – 2014. – Т. 43. – №. 38. – С. 14432-14439.



## Синтез и исследование полиядерных 3d–4f гетерометаллических комплексов РЗЭ с кобальтом и аминокислотами

Семешкина Д.Д.<sup>1</sup>, Саварец А.Р.<sup>2</sup>, Долженко В.Д.<sup>1,2</sup>

Студент, 5 курс специалитета

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

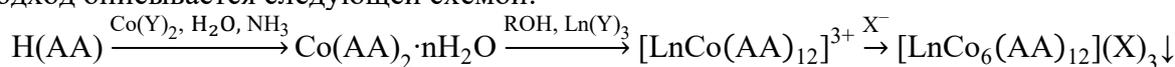
<sup>2</sup>Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

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

В настоящее время наблюдается большой интерес исследователей к синтезу полиядерных комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) с кобальтом, поскольку такие соединения являются потенциальными молекулярными магнетиками и люминесцентными материалами [1]. Для дизайна таких комплексов необходимы лиганды, содержащие донорные атомы разных типов с точки зрения теории ЖМКО, которые будут способствовать направленной самосборке гетерометаллического комплекса. Этому требованию отвечают природные α-аминокислоты, которые содержат донорные атомы азота и кислорода, расположенные на оптимальном удалении друг от друга для образования пятичленного хелатного кольца в комплексах с металлами.

Наиболее распространены аминокислотные 3d–4f гетерометаллические комплексы с соотношением Ln : М = 1 : 6, среди них описано большое число комплексов с никелем и медью, тогда как комплексы с кобальтом представлены всего лишь в трёх работах [1–3]. Исследователи указывают на сложность в получении комплексов с Со из-за его склонности к окислению.

В данной работе предложен новый ступенчатый подход к синтезу таких комплексов, отличающийся от традиционных one-pot методик большей предсказуемостью результатов, быстротой проведения и высокими выходами целевых соединений. Данный подход описывается следующей схемой:



где AA = Ile, Leu, Phe, Y<sup>-</sup> = NO<sub>3</sub><sup>-</sup> или Cl<sup>-</sup>; X<sup>-</sup> = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>; ROH = MeOH, EtOH, *i*-PrOH.

Показано, что ряд факторов влияет на успешность проведения каждой стадии. На первой стадии для препятствия окислению кобальта в растворе необходим выбор тех аминокислот, комплексы кобальта(II) с которыми нерастворимы в воде, на основе прошлых исследований в нашей лаборатории были выбраны изолейцин (Ile), лейцин (Leu) и фенилаланин (Phe). На второй стадии высокая растворимость Co(AA)<sub>2</sub> в спирте способствует комплексообразованию, а низкая – устойчивости кобальта к окислению. На третьей стадии анион-осадитель влияет на растворимость комплекса.

В результате оптимизации условий синтеза получены серии комплексов [LnCo<sub>6</sub>(AA)<sub>12</sub>](X)<sub>3</sub> (Ln = La, Ce, Pr; AA = Leu, Ile, Phe; X<sup>-</sup> = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) охарактеризованные методами ЭСДО, ИК, РФА, РСА и ICP-MS.

### Литература

1. Sopasis G.J., Orfanoudaki M., Zarpas P., Philippidis A., Siczek M., Lis T., O'Brien J.R., Milios C.J. 2-Aminoisobutyric acid in Co (II) and Co (II)/Ln (III) chemistry: homometallic and heterometallic clusters // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. №. 2. P. 1170-1179.
2. Komiyama T., Igarashi S., Hoshino Y., Yukawa Y. Changing Mixed-valence State of Hexacobalt Cluster by Substituting Central Metal Ion and by Electrochemical Reduction—Different Mixed-valence States of [M{Co(prolinato)<sub>2</sub>}]<sup>4+</sup> (M = Ba<sup>2+</sup> and La<sup>3+</sup>) // *Chem. letters.* 2005. Vol. 34. №. 3. P. 300-301.
3. Zhang J.-J., Hu S.-M., Xiang S.-C., Wang L.-S., Li Y.-M., Zhang H.-S., Wu X.-T. Syntheses and characterization of four heterometallic Ln–Co or Ln–Ni heptanuclear clusters with glycine as ligand // *J. of Mol. Struct.* Vol. 2005. 748. № 1–3. P. 129-136.





**Коллоидные квантовые ямы CdSe с хиральными лигандами:  
синтез и оптические свойства  
Слободской И.Г.**

*Студент, 2 курс специалитета*

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

*E-mail: [i.slobodskoy494@yandex.ru](mailto:i.slobodskoy494@yandex.ru)*

Хиральность – фундаментальное свойство природы. Представляет интерес исследование коллоидных полупроводниковых наночастиц, обладающих этим свойством [1]. Они могут проявлять круговой дихроизм, по-разному поглощая право- и левополяризованный свет, или вращать плоскость поляризации при прохождении через них плоскополяризованного света. Хирооптические явления в полупроводниковых наночастицах характеризуются высокой интенсивностью из-за экситонных явлений, сопровождающих квантово-размерный эффект. Именно поэтому подобные частицы могут находить применение в спинтронике, асимметричном катализе, биохимии, оптоэлектронике [1,2].

В рамках данной работы были исследованы коллоидные наночастицы на основе селенида кадмия, обладающие хиральными свойствами, полученные в результате реакции обмена лигандов: исходные длинноцепочечные лиганды были заменены оптически активным L-ацетилцистеином. Наночастицы имеют латеральный размер около 100 нм, а «в ширину» являются атомарно-тонкими (3,5 монослоя CdSe), что подтверждает просвечивающая электронная микроскопия. Иными словами, достигается режим «2D-конфайнмента», то есть носители заряда ограничиваются по одному направлению [3], что, предположительно, усиливает взаимодействие экситонов с хиральными лигандами. Состав поверхности (состав лигандов, денатность их присоединения к базальным плоскостям наночастиц) был проанализирован методом ИК спектроскопии с Фурье-преобразованием.

Методами спектроскопии поглощения и фотолюминесценции были исследованы оптические свойства наночастиц. Уширение полос поглощения и фотолюминесценции, а также сдвиг их по энергии для частиц с L-ацетилцистеином по сравнению с частицами, стабилизированными лигандами, не содержащими серы, показало ковалентное взаимодействие атомов серы лиганда с атомами кадмия полупроводникового ядра. Спектроскопия кругового дихроизма показала наличие этого свойства у квантовых ям, стабилизированных L-ацетилцистеином.

**Литература**

1. Ma W., Xu L., de Moura A.F. et al. // Chem. Rev. 2017. Vol. 117. P. 8041–8093.
2. Naaman R., Paltiel Y., Waldeck D.H. // Nat. Rev. Chem. 2019. Vol. 3. P. 250–260.
3. Ithurria S., Dubertret B. // Journal of the American Chemical Society. 2009. Vol. 130. P. 16504-5.



**Модифицированный серебром фотокатализатор g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> для использования в экологических приложениях****Смирнов И.С., Мальцева Ю.В., Юрова В.Ю.***Студент, 2 курс бакалавриата**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»,**Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [is\\_smirnov@itmo.ru](mailto:is_smirnov@itmo.ru)*

В настоящее время одним из наиболее актуальных направлений материаловедения в области водородной энергетики, очистки сточных вод и газов являются исследования, связанные с карбонитридом (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Карбонитрид известен как материал для фотокатализаторов благодаря своей подходящей ширине запрещенной зоны (2.78-2.83 эВ), поглощению видимого света и высокой термической устойчивости[1]. В настоящее время для получения g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> такие используются недорогие и богатые азотом прекурсоры, как мочевины, меламин, дициандиамида и т.д.[2-4]. Карбонитрид обладает рядом преимуществ, которые выделяют его среди других фотокатализаторов. Например, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> нетоксичен и является безопасным для окружающей среды. Еще одно преимущество заключается в простоте синтеза и доступности прекурсоров. Тем не менее, практическому использованию g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> препятствуют различные недостатки: малая площадь поверхности, быстрая рекомбинация электронно-дырочных пар (e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>), образующихся под действием видимого света.

В данной работе был предложен подход к синтезу карбонитрида из супрамолекулярных самосборок меламин барбитурата паротермическим методом, который впоследствии был покрыт наночастицами Ag для расширения его спектра поглощения и повышения квантовой эффективности.

Был проведён анализ фотокаталитической активности полученных образцов на основании фотокаталитического разложения родамина Б. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что фотокаталитическая активность увеличивается с повышением концентрации серебра. Фактически, CN-MB + Ag-1% разлагает краситель в 2 раза эффективнее, а CN-MB + Ag-2.5% — в 6 раз эффективнее, чем исходный CN-MB.

**Литература**

1. Ran J. et al. Endowing g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Membranes with Superior Permeability and Stability by Using Acid Spacers // *Angewandte Chemie*. Wiley, 2019. Vol. 131, № 46. P. 16615–16620.
2. Majdoub M., Anfar Z., Amedlous A. Emerging chemical functionalization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Covalent/noncovalent modifications and applications // *ACS Nano*. American Chemical Society, 2020. Vol. 14, № 10. P. 12390–12469.
3. Ni L. et al. Significantly Enhanced Photocatalytic Performance of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Sulfur-Vacancy-Containing Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Heterostructure for Photocatalytic H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Generation by Coupling Defects with Heterojunction Engineering // *Inorg Chem*. American Chemical Society, 2022. Vol. 61, № 48. P. 19552–19566.
4. Poomipuen K. et al. Dual Activation of Peroxymonosulfate Using MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Visible Light for the Efficient Degradation of Steroid Hormones: Performance, Mechanisms, and Environmental Impacts // *ACS Omega*. American Chemical Society, 2023.



**Влияние размера аниона на фотофизические свойства терпиридиновых моноалкинильных комплексов Pt(II) в растворе и в твёрдой фазе****Снетков Д.А., Грачёва Е.В.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st084974@student.spbu.ru](mailto:st084974@student.spbu.ru)

Катионные терпиридиновые моноалкинильные комплексы Pt(II) представляют большой интерес для широкого круга исследователей ввиду богатых фотофизических и stimuli-responsive свойств с разнообразными возможными сферами применения [1]. Важнейшими в проявлении указанных характеристик принято считать слабые межмолекулярные взаимодействия, на силу которых влияют не только строение лигандов, но и свойства аниона. Учёт электростатической связи комплекса с противоионом в растворе и в твёрдой фазе открывает возможность направленного получения люминофоров с заданными свойствами.

В представленной работе были синтезированы и охарактеризованы две серии комплексов типа [(terpy)Pt(C≡C-L-PPh<sub>2</sub>(O))<sub>2</sub>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, terpy – 2,2':6',2''-терпиридин, L – фенил, нафтил, бифенилен, а также связь C–P, X = Cl<sup>-</sup>, BArF<sup>-</sup> (тетраakis(3,5-бис(трифторметил)фенил)борат) (Схема 1). Плоский терпиридиновый лиганд способствует агрегации молекул за счёт π–π и металлофильных взаимодействий.

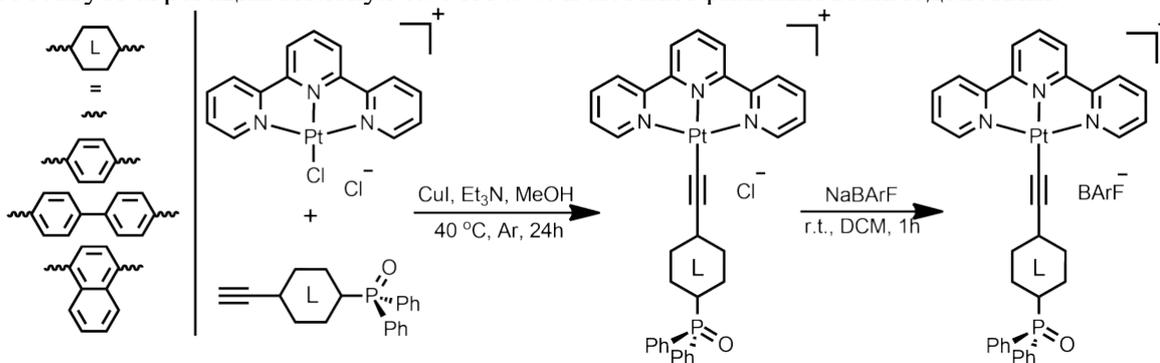


Схема 1. Схема синтеза катионных моноалкинильных комплексов Pt(II)

Фотофизические свойства полученных соединений были исследованы в растворах ацетонитрила и 1,2-дихлорэтана, а также в твёрдой фазе. Замена аниона Cl<sup>-</sup> на BArF<sup>-</sup> сопровождается увеличением растворимости и интенсивности люминесценции. В форме порошков соединения с большим противоионом люминесцируют в более коротковолновой области, но при этом stimuli-responsive свойства выражены значительно слабее. Явления дезагрегации и образования дополнительных слабых взаимодействий были дополнительно изучены при перетирации комплексов с полигалогенбензолами.

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.

**Литература**

1. Eryazici I., et al. Square-Planar Pd(II), Pt(II), and Au(III) Terpyridine Complexes: Their Syntheses, Physical Properties, Supramolecular Constructs, and Biomedical Activities // Chem. Rev. 2008. Vol. 108. P. 1834–1895.



## Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства новой моноклинной модификации слоистого теллурида $\text{NbFeTe}_2$

Степанова А.В.<sup>1</sup>, Миронов А.В.<sup>1</sup>, Богач А.В.<sup>1,2</sup>, Пресняков И.А.<sup>1</sup>, Заяханов В.А.<sup>3</sup>,  
Старчиков С.С.<sup>3</sup>, Верченко В.Ю.<sup>1</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>

Студентка, 5 курс специалитета

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

<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ «Кристаллография и  
фотоника» РАН, Москва, Россия

E-mail: [ann.stepanova.2001@outlook.com](mailto:ann.stepanova.2001@outlook.com)

Множество исследований посвящено созданию устройств спинтроники для хранения и обработки информации, так как они по многим показателям превосходят классические полупроводниковые аналоги. Наиболее перспективными кандидатами для создания таких устройств являются двумерные магнитные материалы и гетероструктуры на их основе. Теллуриды переходных металлов, структура которых построена из слоёв, соединённых между собой слабыми Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями, могут быть использованы для получения материалов атомарной толщины. В совокупности с уникальными физическими свойствами и широкими возможностями их модулирования различными способами это делает слоистые теллуриды переходных металлов очень ценным классом соединений для разработки устройств спинтроники нового поколения и фундаментальных исследований двумерного магнетизма.

$\text{NbFeTe}_2$ , один из представителей слоистых теллуридов на основе железа, был впервые получен более 30 лет назад, и, согласно литературным данным, имеет ромбическую кристаллическую структуру [1] и проявляет свойства парамагнетика, а при низкой температуре переходит в состояние спинового стекла [2]. В ходе последних исследований у данного соединения был обнаружен интересный эффект отрицательного магнетосопротивления со значительной анизотропией [3, 4].

В настоящей работе были найдены условия синтеза новой моноклинной модификации  $\text{NbFeTe}_2$ . Получены монокристаллы высокого качества и однофазные поликристаллические образцы, их кристаллическая структура была установлена с помощью рентгенодифракционных методов, элементный состав подтверждён методом локального рентгеноспектрального анализа. Измерения магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагничённости показали, что синтезированная нами моноклинная модификация  $\text{NbFeTe}_2$  демонстрирует ферромагнитный переход при температуре 87 К. Для более детального изучения магнитного упорядочения и локального окружения атомов железа были проведены исследования методом Мёссбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ .

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10019.

### Литература

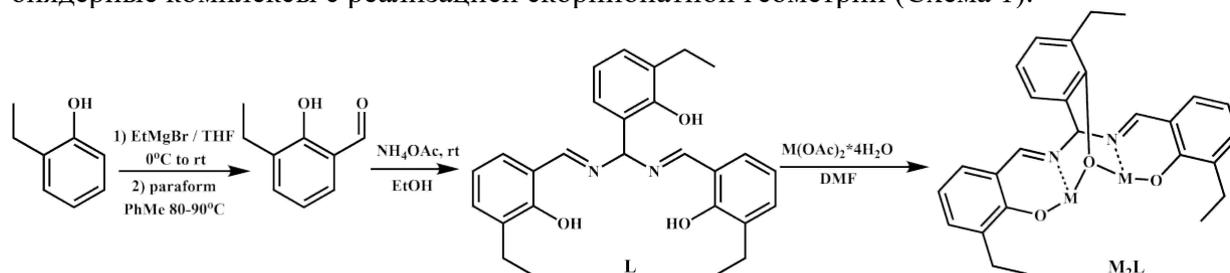
1. Li J., Badding M.E., DiSalvo F.J. New layered ternary niobium tellurides: synthesis, structure, and properties of niobium metal telluride,  $\text{NbMTe}_2$  (M = iron, cobalt) // *Inorganic Chemistry*. 1992. Vol. 31. P. 1050-1054.
2. Zhang J.H., Chen F., Li J., O'Connor C.J. Magnetic property of layered compound  $\text{NbFeTe}_2$  // *Journal of Applied Physics*. 1997. Vol. 81. P. 5283-5285.
3. Bai W., Hu Z., Wang S. Intrinsic Negative Magnetoresistance in Van Der Waals  $\text{FeNbTe}_2$  Single Crystals // *Advanced Materials*. 2019. Vol. 31. P. 1900246.
4. Qi B.-t., Guo J.-J., Miao Y.-q. Abnormal Magnetoresistance Transport Properties of van der Waals Antiferromagnetic  $\text{FeNbTe}_2$  // *Frontiers in Physics*. 2022. Vol. 10. P. 851838.



**Полиядерные комплексы переходных металлов на основе замещённых гидробензамидов****Струнин Д.Д.,<sup>1,2</sup> Никовский И.А.,<sup>2</sup> Нелюбина Ю.В.<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 элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия**E-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. Подобные комплексные способны проявлять свойства молекулярного магнита ферромагнитные/антиферромагнитные взаимодействия, а также быть молекулярными переключателями за счет возможного спинового перехода в случае использования металлов  $3d^4$ - $3d^7$  электронной конфигурации, что в целом создаст в данной системе несколько магнитных состояний, между которыми можно будет управлять за счёт явления спинового перехода.

В нашей работе был синтезирован гидробензамидный лиганд **L**  $N_2O_3$  типа, способный связывать два иона переходного металла (например,  $Mn^{2+}$  и/или  $Mn^{3+}$  схема 1), образуя биядерные комплексы с реализацией скорпионатной геометрии (Схема 1).

Схема 1. Синтез комплекса биядерного комплекса  $M_2L$ .

Полученные биядерные комплексы были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа, циклической вольтамперометрии и магнитометрии. Структура полученных кристаллов включает в себя не только молекулы комплекса  $M_2L$ , но и кластеры ацетата марганца ( $Mn_6(OAc)_9DMF_4$ ), что позволяет регулировать магнитные свойства полученного кристаллического материала. Подобный подход можно реализовать для комплексов родственной геометрии.

**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, кристаллохимический анализ и оптические свойства  
циклометаллированных комплексов палладия**  
Сулимова О.В.<sup>1,2</sup>, Панина М.В.<sup>1,2</sup>, Сосунов Е.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,  
химический институт, Москва, Россия

E-mail: [oleysa.sulimova.2004@mail.ru](mailto:oleysa.sulimova.2004@mail.ru)

Циклометаллированные комплексы палладия(II) обладают каталитическими и окислительно-восстановительными свойствами, что объясняет высокий интерес к развитию методов синтеза данного класса соединений.

В качестве исходного палладийсодержащего реагента использовали биметаллические карбоксилатно-мостиковые комплексы палладия(II) вида  $[PdM(OOCMe)_4]$  (M = Mn, Ni, Co и т.д.), которые обладают более высокой реакционной способностью по сравнению с ацетатом палладия(II)  $[Pd_3(OOCMe)_6]$  [1]. Также установлено, что такие структуры легко вступают в реакции замены ацетатного мостика, что является удобным синтетическим подходом к получению циклометаллированных комплексов палладия с карбоксилатно-мостиковыми анионами, отличными от ацетатного.

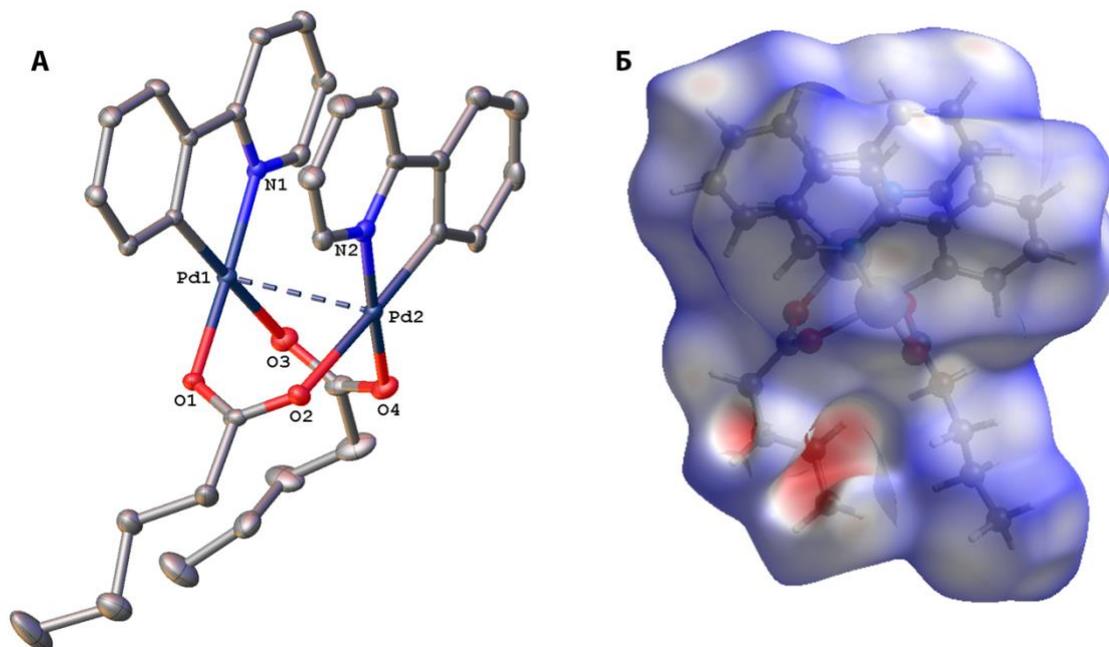


Рис. 1. А — Молекулярная структура по данным РСА комплекса  $[(2\text{-phry})Pd(\mu\text{-OOC}^n\text{Bu})]_2$ , Б — Поверхность Хиршфельда и зоны межмолекулярных контактов (красным) молекулы  $[(2\text{-phry})Pd(\mu\text{-OOC}^n\text{Bu})]_2$

В ходе работы получен ряд веществ вида  $[(2\text{-phry})Pd(\mu\text{-OOCR})]_2$  (R = Et, <sup>n</sup>Pr, <sup>n</sup>Bu, <sup>i</sup>Bu, Ph), структуры которых установлены методом рентгеноструктурного анализа. А также были изучены их фотофизические свойства. Выявлена корреляция максимума длины волны люминесценции от природы карбоксилатно-мостикового заместителя. Для установления зависимости структуры—свойства проведен анализ межмолекулярных взаимодействий с помощью анализа поверхности Хиршфельда.

#### Литература

1. Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Palladium(II)–rare-earth metal(III) paddlewheel carboxylate complexes: Easy total acetate to pivalate metathesis // Polyhedron, 2009, Vol. 28, No. 1, P. 172–180.



## Исследование экстракции трихлорацетата лития бензо-15-краун-5 эфиром и его липофильным аналогом

*Тихомирова Ю.Т., Шаров В.Э., Костикова Г.В.*

*Студент, 2 курс специалитета*

*Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [julia.tikhomirova@list.ru](mailto:julia.tikhomirova@list.ru)*

В настоящее время литий все более широко используется в разных отраслях науки и техники, например, в атомной энергетике и литий-ионных аккумуляторах. Макроциклические полиэферы, в частности бензо-15-краун-5 эфир (B15C5), используются для селективного извлечения щелочных металлов. Вследствие этого представляет интерес изучение поведения Li в подобных экстракционных системах. Ранее были исследованы экстракционные системы на основе B15C5 с различными неорганическими солями лития (бромидом, тиоцианатом, перхлоратом и проч.) [1], при этом данных для экстракции соединений данного металла с органическими противоионами в литературе представлено достаточно мало. Поэтому нами была изучена экстракция трихлорацетата лития (TCALi) бензо-15-краун-5 эфиром и 3-трет-пентилбензо-15-краун-5 эфиром (tPeB15C5) в хлороформе.

На первом этапе нами была получена изотерма экстракции TCALi 1 М B15C5 в CHCl<sub>3</sub>. На графике указанной зависимости в области концентрации Li в равновесной водной фазе около 2 М наблюдается точка максимума: дальнейшее повышение концентрации лития в системе приводит к падению его экстрагируемости. Также было выявлено, что при концентрации TCALi в равновесной водной фазе свыше 1 М наблюдается резкое увеличение перехода B15C5 в рафинат. Таким образом, уменьшение экстрагируемости Li на конечном участке изотермы связано со значительным переходом экстрагента в равновесную водную фазу.

Предотвратить переход краун-эфира в рафинат можно с помощью увеличения его липофильности. Добиться этого можно введением алкильного заместителя в бензольное кольцо B15C5. В качестве такого модифицированного экстрагента нами был выбран tPeB15C5. Поэтому далее была получена изотерма экстракции TCALi 1 М 3-третпентилбензо-15-краун-5 эфиром в хлороформе. Также была установлена зависимость концентрации tPeB15C5 в равновесной водной фазе от концентрации лития в ней. Полученные данные подтвердили, что введение разветвленного алкильного заместителя в ароматический фрагмент краун-эфирного кольца приводит к значительному уменьшению перехода экстрагента в рафинат, что, в свою очередь, повышает экстрагируемость Li.

Затем нами были установлены составы экстрагируемых соединений методом смещения равновесия. Соотношения TCALi:L, где L=B15C5, tPeB15C5, были близки к 1:1,5 для обеих экстракционных систем.

С целью определения тепловых эффектов реакций экстракции TCALi в исследуемых системах нами были получены зависимости коэффициентов распределения Li при экстракции его 1 М B15C5 и tPeB15C5 в хлороформе.

В кристаллическом виде было получено и охарактеризовано методом PCA соединение TCALi с бензо-15-краун-5 эфиром. Состав соединения отвечал формуле [(B15C5)Li](CCl<sub>3</sub>COO)[CCl<sub>3</sub>COOLi]<sub>2</sub>. В полученной структуре наблюдается 2 типа атомов лития: атом Li в составе координационного полиэдра, имеющий КЧ, равное 4, а также атом Li, координирующий все 5 атомов О краун-эфирного кольца и 1 атом О мостиковой карбоксилатной группы.

### Литература

1. Bezdornikov A.A., Demin S. V., Tsvadze A.Y. Effect of Salt Anion on Lithium Extraction in Systems LiX–H<sub>2</sub>O–Benzo-15-Crown-5–CHCl<sub>3</sub>, Where X<sup>-</sup> Is Br<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup> // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65, № 7. P. 1077–1080.





## Катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов на основе смешанных фосфатов железа и натрия

Усатов Н.С.<sup>1</sup> Ябланович А.,<sup>1,2</sup> Захаркин М.В.<sup>1</sup>

Студент, 2 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: [usatovnikita0807@gmail.com](mailto:usatovnikita0807@gmail.com)

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) представляют собой новую перспективную систему накопления энергии. Ключевой задачей при коммерциализации НИА является разработка материалов, в частности катодных, позволяющих получать аккумуляторы с заданными электрохимическими характеристиками.

Одним из наиболее перспективных классов катодных материалов для НИА является группа полианионных соединений, характеризующаяся 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, в частности смешанный фосфат состава  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ . Интерес к данной фазе вызван одним из самых высоких средних значений потенциала редокс пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  среди полианионных соединений. Для данного соединения в литературе описан ряд методов синтеза и показано, что метод и условия синтеза значительно влияют на фазовый состав получаемых соединений и на их электрохимические свойства [1,2].

Одним из широко используемых методов синтеза электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов является соосаждение с последующим высокотемпературным отжигом [3]. Данный метод синтеза привлекает внимание благодаря своей простоте, возможности варьирования состава осаждаемых образцов, а также возможности масштабирования. В данной работе впервые предложен синтез смешанного фосфата  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  методом соосаждения.

На первом этапе синтеза методом соосаждения получали прекурсор – фосфат железа (II) путем смешения водных растворов сульфата железа (II) и гидрофосфата натрия. По результатам фазового анализа было показано, что продуктом осаждения является соединение состава  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  со структурой вивианита. Состав полученного кристаллогидрата был определен при помощи метода термогравиметрии. Полученный продукт смешивали с пиррофосфатом натрия и подвергали высокотемпературному отжигу в разных условиях. Было показано влияние условий синтеза прекурсора, стехиометрии исходных соединений, длительности отжига, а также наличия или отсутствия предотжига с последующим измельчением в шаровой мельнице на фазовый состав и морфологию получаемых соединений. На основе синтезированных соединений были получены катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов, и изучены их электрохимические характеристики.

### Литература

1. Gezović A. et al. An effective approach to reaching the theoretical capacity of a low-cost and environmentally friendly  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  cathode for Na-ion batteries // *Electrochimica Acta*. – 2024. – Т. 476. – С. 143718.
2. Pu X. et al.  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$  nanospheres as low-cost, high-performance cathode material for sodium-ion batteries // *Energy Storage Materials*. – 2019. – Т. 22. – С. 330-336.
3. Dong H., Koenig G. M. A review on synthesis and engineering of crystal precursors produced via coprecipitation for multicomponent lithium-ion battery cathode materials // *CrystEngComm*. – 2020. – Т. 22. – №. 9. – С. 1514-1530.





## Синтез координационных полимеров на основе полиядерных гидроксотрифторацетатов РЗЭ

Устюжанинов А.Н., Бурлакова М.А.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: artustug@yandex.ru

Полиядерные комплексные соединения редкоземельных элементов представляют большой интерес ввиду многообразия структур, а также их функциональных свойств. Данные соединения могут быть использованы для создания люминофоров [1], материалов для магнитной записи и магнетокалориков, катализаторов, а также для синтеза металл-органических каркасов [2] и как исходные вещества для получения неорганических материалов.

Одним из способов синтеза полиядерных комплексов является лиганд-контролируемый гидролиз солей РЗЭ, в результате которого образуются остовы различной геометрии. Одним из наиболее распространённых видов остовов является кубановый, в котором четыре иона лантаноидов связаны четырьмя мостиковыми тридентантными гидроксо-группами [3]. Кубановые остовы могут встречаться в комплексах как в изолированном виде, так и связанными мостиковыми лигандами в полимерные цепи. В качестве таких лигандов чаще всего выступают карбоксилат-анионы, например, трифторацетат-анионы [4] и анионы аминокислот [5].

В рамках данной работы методом лиганд-контролируемого гидролиза трифторацетатов РЗЭ в присутствии диэтилентриамин были синтезированы новые координационные полимеры с кубановым остовом состава  $[Ln_4(OH)_4(tfa)_8(H_2O)_4]_n \cdot mH_2O$  ( $Ln = Sm, Gd - Lu, Y$ ) и ряд смешаннометаллических полимеров  $[Tb_xEu_{1-x}(OH)_4(tfa)_8(H_2O)_4]_n \cdot mH_2O$  ( $x = 3.8 - 0.4$ ).

Полученные соединения охарактеризованы методами РСА, порошковой рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии. Для изучения термического поведения полимеров и уточнения их состава был проведен термогравиметрический анализ некоторых образцов полимеров. Люминесцентные свойства смешаннометаллических полимеров, а также Tb-содержащего полимера изучены методом люминесцентной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10089.

### Литература

1. Hasegawa Y., Kitagawa Y. Thermo-sensitive luminescence of lanthanide complexes, clusters, coordination polymers and metal-organic frameworks with organic photosensitizers // J. Mater. Chem. C. 2019. Vol. 7. P. 7494-7511.
2. Li X.Z., Tian C.B., Sun Q.F. Coordination-Directed Self-Assembly of Functional Polynuclear Lanthanide Supramolecular Architectures // Chem. Rev. 2022. Vol. 122. P. 6374-6458.
3. Zheng Z., ed. Recent Development in Clusters of Rare Earths and Actinides: Chemistry and Materials // Springer Berlin Heidelberg, 2017, Vol 173.
4. John D., Umland W. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Behaviour of the new Tetrameric Gadolinium Carboxylate  $[Gd_4(OH)_4(CF_3COO)_8(H_2O)_4] \cdot 2.5H_2O$  // Z. anorg. allg. Chem. 2007. Vol. 633. P. 2587-2590.
5. Zheng Z. Ligand-controlled self-assembly of polynuclear lanthanide-oxo/hydroxo complexes: from synthetic serendipity to rational supramolecular design // Chem. Commun. 2001. Vol. 24. P. 2521-2529.





## Синтез, строение и свойства координационных полимеров на основе терефталатов лантанидов в среде диметилацетамид

Ху Б.

Студент, 2 курс магистратуры

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

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

Металл-органические координационные полимеры (MOF, Metal-Organic Frameworks) представляют собой трехмерную сетку в узлах которой находятся атомы или группы атомов металлов, соединенных с соседними узлами политопными органическими лигандами — линкерами. Выбор катионов металлов, органических линкеров и условий синтеза позволяет осуществлять направленный синтез MOF с уникальными сорбционными, сенсорными, магнитными, люминесцентными и каталитическими свойствами. Химия MOF активно развивалась последние два десятилетия, были синтезированы десятки тысяч MOF с различными сложными линкерными лигандами, однако особое место занимают MOF на основе дешевого и жесткого терефталат-аниона (BDC<sup>2-</sup>).

Одни из наиболее важных и широко исследованных MOF на основе терефталатных линкеров UiO-66 с октаэдрическим блоком Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>, было показано, что он может быть использован для катализа, детектирования, разделения и хранения газов<sup>1</sup>. Совсем недавно были синтезированы структурные аналоги UiO-66 для всего ряда редкоземельных элементов (РЗЭ) - Ln-UiO-66, однако их функциональные свойства до сих пор не были подробно исследованы<sup>2</sup>.

MOF на основе лантанидов могут проявлять оптические, магнитные и каталитические свойствами. Поэтому целью работы является разработка методики синтеза координационных полимеров в системе: нитрат лантанида, терефталовая кислота и диметилацетамид и исследование их свойств.

В результате нами были синтезированы соединения семейства Ln-UiO-66 для Ln = Gd-Er, а также обнаружено новое семейство MOF состава Ln<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>(DMA)<sub>2</sub> (Ln-BDC-DMA), разработаны подходы к его синтезу, установлена структура и поведение при нагревании.

Синтез проводили сольвотермальным методом в диметилацетамиде (DMA). В качестве исходных веществ использовали нитраты Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (Ln=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Yb), N,N-диметилацетамид (DMA). В качестве модификатора в систему вводилась дифторбензойная кислота.

Методом рентгеновской дифракции на порошках и монокристаллах показано, что выделены координационные полимерны семейства UiO-66 для Dy, Er, Tb, Ho, Gd и Ln-BDC-DMA для Ho, Gd, Tb.

Термогравиметрический анализ и CHN-анализ, показывают, что металл-органические каркасы Tb-UiO-66 и новый Ln-BDC-DMA содержат молекулы-гости и их состав — [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Tb<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub>(BDC)<sub>6</sub>](DMA)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub> и Tb<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>(DMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. Отщепление молекул-гостей в новом каркасе Ln<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>(DMA)<sub>2</sub> включает три стадии: вода выходит примерно при 50 градусах, а DMA — в две последовательных стадии — при 200-250 и 250–300°C.

### Литература

1. Winarta, J. et al. A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework. // Cryst Growth Des. 2020. V. 20. P. 1347–1362.
2. Donnarumma, P. R. et al. Synthetic approaches for accessing rare-earth analogues of UiO-66. // Chemical Communications. 2021. V. 57. P. 6121–6124.



**Катодные материалы для протонпроводящих ТОТЭ****на основе перовскита  $\text{BaY}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-y}$** **Цветкова А.Н.<sup>1</sup>, Истомин С.Я.<sup>2</sup>***Студентка, 3 курс бакалавриат*<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: [st.madam@mail.ru](mailto:st.madam@mail.ru)*

Существует широкое разнообразие устройств, преобразующих химическую энергию окислительно—восстановительных реакций в электрическую. Среди них выделяют твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Одной из их модификаций являются протонпроводящие ТОТЭ, способные проводить одновременно ионы кислорода, электроны и протоны при высоких температурах. В качестве катодных материалов таких ТЭ, как правило, используются перовскитоподобные оксиды, содержащие в своем составе катионы d-металлов (например, Co, Fe, Y, Zr, Zn и проч.), наличие которых обеспечивает электронную и протонную проводимость. Для дальнейших исследований на основании литературных данных [1] был выбран оксид состава  $\text{BaY}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-y}$  (BYCO), поскольку он представляет собой кислород—дефицитный перовскит с кубической структурой.

Синтез порошкообразных образцов проводили при использовании керамического метода. Смеси порошков перетирали в ступке, а затем прессовали в таблетки диаметром 8 - 10 мм. Для получения механически прочной керамики при прессовании добавляли одну каплю 5 % водного раствора ПВС. Таблетки отжигали на воздухе в тиглях при 900 °С, 12 часов, затем еще два раза перетирали в ступке и отжигали при 1100 °С, 6 часов, и при 1200 - 1250 °С, 6 часов. После отжига на таблетки наносили платиновую пасту и отжигали при 900 °С в течение 2 часов для обеспечения лучшего контакта с платиновыми электродами при дальнейших измерениях электропроводностей образцов. Фазовый состав контролировали методом рентгенофазового анализа при помощи камеры Гинье Huber G670 ( $\text{CuK}\alpha 1$  – излучение,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Измерение импеданса проводили с помощью потенциостата—гальваностата AUTOLAB PGSTAT302 на воздухе, во влажной и сухой смеси газов  $\text{Ar}/\text{O}_2$  в соотношении 80/20 % в температурном диапазоне 350 – 900 °С в высокотемпературной ячейке NORECS ProboStatTM. Для обработки и анализа данных использовали программное обеспечение NOVA 2.1, ZView и Origin 2022b.

Установлено, что в сухом воздухе состав обладает общей электропроводностью, составляющей 1.13 См/см для BYCO при 851 °С. Таким образом, по величине электропроводности данный оксид удовлетворяет требованиям к катодным материалам ТОТЭ при использовании в виде тонких пленок. Более того, возрастание значений электропроводности образца BYCO во влажной атмосфере в температурном диапазоне 350 - 450 °С свидетельствует о возникновении протонной проводимости. Так, значения удельной электропроводности образца BYCO во влажной и сухой атмосфере при температуре 307 °С равны 0.83 См/см и 0.33 См/см соответственно. Таким образом, протонная электропроводность BYCO при 307 °С составляет 0.50 См/см.

**Литература**

1. Lomakov M.V., Istomin S.Ya., Abakumov A.M., Van\_Tendeloo G., Antipov E.V., Synthesis and characterization of oxygen-deficient oxides  $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-y}$ ,  $x = 0.15, 0.25$  and  $0.33$ , with the perovskite structure // Solid State Ion. 2008. Vol. 179. P. 33-34.





## Исследование комплексообразования трихлорацетата Na с бензо-15-краун-5 и 3-трет-пентилбензо-15-краун-5 эфирами

*Чеботников Я.М., Шаров В.Э., Костикова Г.В.*

*Студент, 2 курс специалитета*

*Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

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

В настоящее время существует проблема селективного извлечения Sc из различных источников. Ранее было показано, что в присутствии трихлорацетата (ТСА) лития при экстракции скандия бензо-15-краун-5 эфиром (В15С5) наблюдаются высокие коэффициенты разделения Sc/PЗЭ [1]. Экономически целесообразным представляется замена ТСА<sub>Li</sub> на промышленно выпускаемый ТСА<sub>Na</sub>. Таким образом, нами было решено исследовать комплексообразование при экстракции трихлорацетата Na В15С5 и его более липофильным аналогом 3-третпентилбензо-15-краун-5 эфиром (tPeВ15С5) в хлороформе.

На первом этапе нами была получена изотерма экстракции трихлорацетата Na 1 М В15С5 в хлороформе. Наблюдалось увеличение концентрации металла в равновесной органической фазе с увеличением его концентрации в равновесной водной фазе. При концентрации ТСА<sub>Na</sub> в исходной водной фазе свыше 3 М наблюдалось исчезновение границы раздела фаз. Также нами была получена зависимость перехода В15С5 в равновесную водную фазу от концентрации в ней Na. Наблюдался существенный переход экстрагента в рафинат.

Снизить переход экстрагента в рафинат можно путем увеличения липофильности краун-эфира, в частности, введением алкильного заместителя в бензольное кольцо В15С5. В качестве такого модифицированного экстрагента был выбран tPeВ15С5. Была получена изотерма экстракции трихлорацетата Na 1 М tPeВ15С5 в хлороформе. Вид полученной изотермы был схож с видом изотермы для системы с В15С5. Однако экстрагируемость металла была выше в случае алкилзамещенного краун-эфира. Также был определен переход экстрагента в равновесную водную фазу, который оказался незначительным.

Были получены зависимости коэффициента распределения ТСА<sub>Na</sub> от концентрации экстрагента в равновесной органической фазе при экстракции В15С5 и tPeВ15С5. Для обоих краун-эфиров в координатах  $\lg([\text{краун-эфир}]_{\text{орг.ф.}}) - \lg(D_{\text{Na}})$  графики указанных зависимостей линейризовались, что позволило установить соотношение металл : лиганд в экстрагируемых соединениях. Как для В15С5, так и для tPeВ15С5 указанное соотношение было близко к 1:1.

Установлена зависимость коэффициента распределения Na от температуры при экстракции трихлорацетата натрия в системах с В15С5 и tPeВ15С5. Реакция экстракции в случае tPeВ15С5 была более экзотермичной, чем для незамещенного аналога.

Также в кристаллическом виде было выделено и охарактеризовано методом РСА соединение ТСА<sub>Na</sub> с бензо-15-краун-5 эфиром. Состав соединения отвечал формуле [(В15С5)NaТСА], что совпадает с данными о составе экстрагируемого соединения. Атом натрия координирует все 5 атомов кислорода краун-эфирного кольца и оба атома кислорода карбоксилат-аниона. Расстояния Na...O одинаковы для обоих атомов O трихлорацетат-иона.

### Литература

1. Kostikova G.V., Krasnova O.G., Tsivadze A.Yu., Zhilov V.I. Scandium Extraction with Benzo-15-crown-5 from Neutral Nitrate–Trichloroacetate Solutions // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018, Vol. 63, No. 4, P. 555-560.



## Исследование поведения кристаллической решётки гидроксилamina в зависимости от температуры

Чернявский Д.Р.<sup>1,2</sup>, Навасардян М.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 общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа, Москва, Россия

E-mail: danila.cherniavskii@chemistry.msu.ru

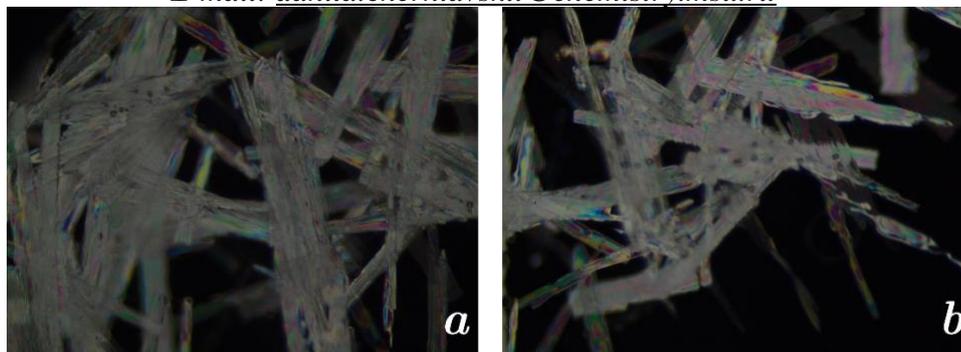


Рис. 1. Микрофотография кристаллов гидроксилamina в поляризованном свете: **a** кристаллы только что изъяты из хроматографической вials с маточным раствором; **b** те же кристаллы спустя 5 минут после изъятия. Кристаллы находятся на специальной охлаждающей платформе, поддерживающей температуру  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Впервые результаты рентгеноструктурного анализа гидроксилamina были опубликованы ещё в 1955 году Майерсом и Липскомбом [1], однако из-за ограниченных инструментальных возможностей они не смогли точно определить положения атома водорода и детально изучить упаковку молекул. В последние десятилетия множество специалистов интересовалось исследованием сокристаллов гидроксилamina с полиазотными органическими соединениями как высокоэнергетических материалов [2], но изучение кристаллической структуры гидроксилamina напрямую является довольно сложной и кропотливой задачей из-за его чрезвычайной гигроскопичности и неустойчивости на воздухе (см. Рис. 1). Нам удалось получить кристаллы гидроксилamina без каких-либо примесей и исследовать изменения его кристаллической решетки при разных температурах для поиска фазовых переходов и полиморфных модификаций.

Исследование проводилось в режиме многотемпературного эксперимента, в котором рефлексы регистрировались с одного и того же монокристалла. В пределах  $100\div 275\text{ K}$  фазового перехода в кристаллической структуре гидроксилamina не наблюдается. Интересно, однако, что при достижении температурного диапазона в  $250\div 275\text{ K}$  наблюдается аномальный разброс данных: например, объём элементарной ячейки достигает локального минимума при росте температуры. Длины внутримолекулярных связей также ведут себя нелинейно: сначала уменьшаются, достигая минимума, а затем увеличиваются до стабильных значений. Структура H-связных сеток в кристаллической решетке гидроксилamina остаётся неизменной при изменении температуры.

### Литература

1. E. A. Meyers, W. N. Lipscomb. The crystal structure of hydroxylamine // Acta Cryst. 1955. Vol. 8. P. 543-547.
2. M. Benz, T.M. Klapötke, N. Kölbl, J. Kuch, T. Lenz, E. Parigi, J. Stierstorfer. Melt Castable Derivatives of Pentaerythritol Tetranitrate // Chem. - Eur. J. 2023. Vol. 29.



## Регидратация продуктов отжига слоистых гидроксидов иттрия: роль анионного состава

**Чжао Чжиюань**

Магистрант 2 г/о

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: [2283266092@qq.com](mailto:2283266092@qq.com)

Среди слоистых неорганических соединений существует два класса соединений, состоящих из положительно заряженных слоев и анионов между ними: слоистые двойные гидроксиды (СДГ) металлов и слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ). Благодаря такому строению слоистые гидроксиды обладают анионообменными свойствами, что активно используется для создания сорбентов, средств доставки лекарств, нанореакторов и др.

Уникальным свойством СДГ является их «эффект памяти» [1]. Он заключается в том, что продукты отжига СДГ металлов при температурах 400–800 °С при контакте с воздухом или водой регидратируются с образованием исходных СДГ. Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) имеют схожую с СДГ структуру и свойства, однако «эффект памяти» для них практически не исследован.

Цель работы заключалась в установлении условий регидратации для продуктов термического отжига слоистых гидроксидов иттрия различного анионного состава. Задачи включали синтез слоистых гидроксохлорида и гидроксонитрата иттрия; частичную и полную замену хлорид-аниона на  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{SDS}^-$  анионы с помощью проведения анионообменных реакций при различных мольных соотношениях (от 1:0.33 до 1:3) реагентов; отжиг продуктов ионного обмена; взаимодействие продуктов отжига с 1 М водными растворами хлорида натрия; анализ состава и структуры полученных продуктов методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, анализа ИК спектроскопии, термогравиметрический анализ и рамановский спектроскопический анализ.

Проанализировав результаты эксперимента, мы пришли к следующим выводам: 1) Впервые получена зависимость между концентрацией интеркалируемого аниона и его содержанием в слоистом гидроксиде в результате интеркаляции. 2) Модификацией анионного состава СГХ иттрия можно менять размер кристаллитов оксида иттрия, получаемого отжигом СГХ иттрия. С увеличением доли интеркалируемого нитрат-аниона в СГХ иттрия происходит увеличение размера кристаллитов (от 4 нм до 12 нм) получаемого из него оксида иттрия. 3) Регидратация происходит только при концентрации анионообменной азотной кислоты менее 25% и размере частиц оксида около 8 нм. После отжига слоистого гидроксида иттрия-европия при 500 °С на спектре люминесценции наблюдается сильное расщепление полосы  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ , указывающее на существование двух сильно отличающихся позиций европия.

### Литература

1. В. И Lee and S. H. Byeon, Memory Effect of Calcined Layered Samarium Hydroxochlorides in Aqueous Solution. // Bull Korean Chem Soc. 2015. V. 36, no. 3. P. 804–809.





## Изучение процессов, происходящих на границе катод-электролит, при изготовлении твердотельных аккумуляторов на основе LLZO

Чистякова Д.Р.<sup>1</sup>, Голубничий А.А.<sup>1</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: [Daria.Chistiakova@skoltech.ru](mailto:Daria.Chistiakova@skoltech.ru)

Следующее поколение полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов основано на использовании твердых электролитов, что приводит к увеличению плотности энергии и безопасности аккумулятора. Одним из перспективных материалов для использования в твердотельных аккумуляторах является  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) со структурой кубического граната. Данное соединение обладает высокой ионной проводимостью (до  $10^{-3}$  См/см), широким диапазоном стабильности рабочих потенциалов (0,05 – 6 В), невоспламеняемостью [1].

Однако существует ряд сложностей, препятствующий их практическому применению, например, высокое сопротивление границы раздела катод-электролит. В некоторых работах было установлено, что для уменьшения импеданса необходимо максимизировать площадь интерфейса [2]. Улучшение контакта между катодным и электролитным слоями достигается путем совместного спекания при повышенных температурах. В то же время высокие температуры спекания могут способствовать химическому взаимодействию материалов электрода и твердого электролита, вызывая образование Li-дефицитных фаз ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LaNiO}_3$  и другие), затрудняющих движение ионов Li [3]. В связи с этим, изучение влияния параметров синтеза на межфазную границу катод-твердый электролит необходимо для создания полностью твердотельного аккумулятора.

Недавно были предложены новые синтетические подходы к формированию тонких пленок LLZO. Одним из таких подходов является синтез последовательного осаждения, заключающийся в распылении раствора нитратов лития, лантана и циркония на нагретую подложку и последующем высокотемпературном синтезе LLZO в атмосфере кислорода [4]. Использование этого метода позволяет получать пленки толщиной 10 мкм и понизить температуры синтеза кубической фазы LLZO с 1200 до 750 °С. Другой подход заключается в распылении суспензии предварительно синтезированной фазы LLZO и последующем сверхбыстром высокотемпературном спекании при температуре 1500 °С [5]. Комбинируя высокие температуры и скорости нагрева, можно получить пленки высокой плотности при сохранении содержания лития в LLZO.

В работе была исследована химическая совместимость между Al-допированным LLZO твердым электролитом и основными коммерческими катодными материалами со слоистой структурой. Для получения тонкой пленки твердого электролита были применены методы синтеза, представленные выше, и изучено влияние параметров синтеза на состав и морфологию границы раздела катод-твердый электролит. Варьируя параметры осаждения и отжига, в данной работе удалось подавить негативные эффекты, связанные со взаимодействием катода и электролита при высоких температурах.

### Литература

1. Kravchyk K. et al. On the feasibility of all-solid-state batteries with LLZO as a single electrolyte. *Scientific Reports*, 12(1), 1177.
2. Demuth, T., et al. (2023). Influence of the sintering temperature on LLZO-NCM cathode composites for solid-state batteries studied by transmission electron microscopy. *Matter*.
3. Zhang, N. et al. (2018). Mechanism study on the interfacial stability of a lithium garnet-type oxide electrolyte against cathode materials.
4. Hood, Z. D. et al. (2022). A sinter-free future for solid-state battery designs. *Energy & Environmental Science*, 15(7), 2927-2936.
5. Wang et al. A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds. *Science* 368.6490 (2020): 521-526.



**Моноионные магниты на основе кобальтсодержащих апатитоподобных ванадатов кальция и стронция****Шарифуллин Т.З., Казин П.Е., Васильев А.В.***Студент, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [timsha.359@mail.ru](mailto:timsha.359@mail.ru)*

Моноионные магниты – соединения, проявляющие свойства суперпарамагнитных материалов, обусловленные особенностями строения и электронной структуры индивидуальных магнитных центров. Данные соединения могут найти применение в областях спинтроники, квантовых компьютеров и сверхплотной записи информации. Для создания моноионных магнитов с высокими функциональными характеристиками необходима высокая анизотропия окружения парамагнитного иона. Локализация парамагнитных ионов некоторых d-металлов, например  $\text{Co}^{2+}$ , в гексагональных каналах структуры апатита обеспечивает достаточно высокую анизотропию кристаллического поля, при этом образуются диоксоанионные группировки вида  $[\text{O-M-O}]^n$ , демонстрирующие характерные для моноионных магнитов свойства [1,2].

В данной работе методом твердофазного синтеза впервые получены легированные различным количеством кобальта ванадаты кальция и стронция со структурой апатита с общим формулами  $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OCo}_x/2\text{H}_{1-x})_2$  и  $\text{Sr}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{F}_y\text{O}_{1-y/2}\text{Co}_{z/2}\text{H}_{1-z-y/2})_2$ . Методом порошковой рентгеновской дифракции показано, что полученные образцы в качестве основных фаз содержат апатитоподобные соединения. Большая часть образцов также содержит примеси  $\text{CoO}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  или  $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ . При внедрении больших количеств  $\text{Co}$  в ванадат кальция наблюдается искажение структуры, сопровождающееся переходом ее сингонии из гексагональной в триклинную, чего не наблюдали ранее [1]. Структура триклинного кобальтсодержащего ванадата кальция была охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа. Для неискаженных ванадатов кальция и стронция определены структурные параметры, показан рост параметра  $c$  с ростом содержания  $\text{Co}$  в каналах, что согласуется с полученными ранее для фосфатов данными [1,2].

Полученные серии образцов охарактеризованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры легированных  $\text{Co}$  соединений содержат пик около  $690\text{--}700\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которого возрастает с ростом содержания  $\text{Co}$ , схожий с таковым для фосфатов [1,2]. Также на спектрах ванадатов кальция возникает пик около  $770\text{ см}^{-1}$ , не наблюдавшийся для аналогичных фосфатов, что обусловлено сильным искажением структуры в данном случае.

Методами магнитометрии в постоянном магнитном поле показано, что  $\text{Co}$  в полученных образцах имеет степень окисления +2. При этом ванадаты стронция содержат ферро- или ферримагнитные примеси, не наблюдаемые методами порошковой дифракции. Методами магнитометрии в переменном поле показано, что полученные соединения демонстрируют индуцированную полем медленную релаксацию намагниченности с величинами барьера перемагничивания в диапазоне от  $40$  до  $70\text{ см}^{-1}$ , зависящими в случае ванадатов кальция от содержания  $\text{Co}$ . Величины барьеров перемагничивания близки к таковым для аналогичных фосфатов [1,2].

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-13-00238.*

**Литература**

1. Mikhail A. Zykina, Konstantin A. Babeshkin, Oxana V. Magdysyuk, Evgeny O. Anokhin, Walter Schnelle, Claudia Felser, Martin Jansen and Pavel E. Kazin. Slow Spin Relaxation in Dioxocobaltate(II) Anions Embedded in the Lattice of Calcium Hydroxyapatite. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 14077–14083.
2. Kazin P.E., Zykina M.A., Schnelle W., Zubavichus Y. V., Babeshkin K.A., Tafeenko V.A., Felser C., Jansen M. Cobalt-Based Single-Ion Magnets on an Apatite Lattice: Toward Patterned Arrays for Magnetic Memories // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 3. P. 1232–1240.





## Тензиметрическое исследование системы I<sub>2</sub>-пиразин

Шевченко А.В., Дойников Д.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st093562@student.spbu.ru](mailto:st093562@student.spbu.ru)

Молекула иода является кислотой Льюиса за счёт вакантной  $\sigma$ -антисвязывающей орбитали и образует с азотсодержащими донорами комплексы  $n-\sigma$  типа. Для ряда соединений  $nI_2 \cdot L$  ( $n = 1, 2$ ;  $L =$  дипиридилхиноксалин, 4,4'-бипиридил, тетра(2-пиридил)пиразин, феназин) методом термогравиметрии установлено выделение газообразного иода или лиганда при нагревании [1]. Для комплекса иода с пиразином ( $pyz$ ) состава 1:1 зарегистрирована полная потеря массы при температуре 101 °С, однако авторы [1] предполагают, что он также сначала диссоциирует на компоненты.

В данной работе для установления характера процессов, протекающих в системе  $I_2 \cdot pyz$  при нагревании, использован статический тензиметрический метод с мембранным нуль-манометром [2].

В системе возможно образование как 1D-полимера  $(I_2 \cdot pyz)_\infty$  [3], так и молекулярного комплекса  $2I_2 \cdot pyz$ . В ходе тензиметрического опыта эквимольные количества пиразина и иода были последовательно введены в мембранную камеру нуль-манометра. Полученные кривые зависимости давления пара от температуры приведены на рис 1. Их анализ показывает, что сначала в системе образуется комплекс  $2I_2 \cdot pyz$  и остаётся избыток пиразина. При термостатировании при 94 °С происходит связывание пиразина с образованием  $(I_2 \cdot pyz)_\infty$ . В последнем нагреве начинается процесс, который может отвечать гетерогенной диссоциации  $(I_2 \cdot pyz)_\infty$  по уравнению:



Из зависимости логарифма константы равновесия от обратной температуры в интервале 86-94 °С оценены термодинамические характеристики процесса (1):  $\Delta_{\text{дисс.}} H^\circ_{364} = 144 \pm 1$  кДж/моль;  $\Delta_{\text{дисс.}} S^\circ_{364} = 334 \pm 3$  Дж/моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

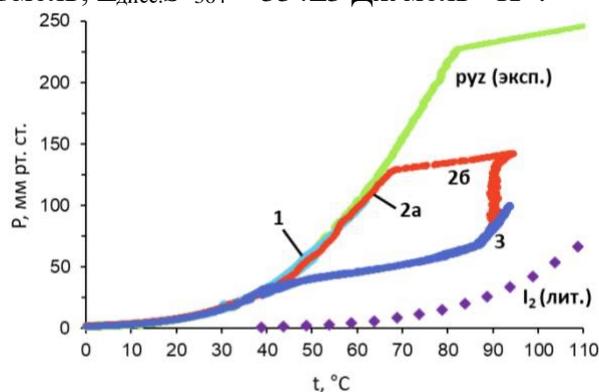


Рис. 1. Зависимость давления пара от температуры в системе  $I_2 \cdot pyz$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-13-00314).

### Литература

1. Bailey R.D., Drake G.W., Grabarczyk M., Hanks T.W., Hook L.L., Pennington W.T. Synthesis, structure and thermal decomposition of nitrogen-iodine charge-transfer complexes // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1997. Vol. 2. P. 2773-2779.
2. Давыдова Е. И., Дойников Д. А., Казаков И. В., Краснова И. С., Севастьянова Т. Н., Суворов А. В., Тимошкин А. Ю. Исследование неорганических и координационных соединений статическим тензиметрическим методом от Менделеева до наших дней // Ж. общ. хим. 2019. Т. 89(6). С. 843-859.
3. Bailey R.D., Buchanan M.L., Pennington W.T. Molecular Complexes of 1,4-Diazines with Iodine // Acta Cryst. 1992. Vol. C48. P. 2259-2262.





## Количественное определение распределения и установление электронного состояния марганца в нанокompозитах SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub>

*Шерстобитов А.В., Эшмаков Р.С.*

*Студент, 2 курс специалитета*

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

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

В полупроводниковых газовых сенсорах в качестве чувствительного материала используются оксиды металлов. Диоксид олова – один из широко используемых материалов. Несмотря на доступность и простоту приготовления, он имеет ряд недостатков, устранимых путем химической модификации каталитическими оксидами, в частности оксидами марганца, с образованием нанокompозитов SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub>. В данной работе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) исследовано распределение марганца между поверхностной сегрегацией MnO<sub>x</sub> и кристаллической структурой SnO<sub>2</sub>, а также определено химическое состояние марганца в синтезированных нанокompозитах методами методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Материалы SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> с содержанием марганца [Mn]/[Mn+Sn]: 0; 0.1; 0.25; 0.5; 1.0 и 1.5 ат. % получены методом пропитки оксида олова (IV) спиртовым раствором ацетилацетоната марганца (III) (Mn(acac)<sub>3</sub>) с последующим отжигом на воздухе при 600°C. Также путем отжига Mn(acac)<sub>3</sub> получали образец MnO<sub>x</sub>. Образец с содержанием марганца [Mn]/[Mn+Sn] = 10 ат. % получали путем гомогенизации сухой смеси SnO<sub>2</sub> и Mn(acac)<sub>3</sub> с прокаливанием в тех же условиях. По данным ИСП МС содержание марганца в материалах соответствует содержанию по приготовлению, также установлено количественное содержание марганца в кристаллической структуре SnO<sub>2</sub> и в поверхностной сегрегации MnO<sub>x</sub>.

При рассмотрении РФЭС спектров Mn 3s, видно, что разностный спектр для SnO<sub>2</sub>\_600 и SnO<sub>2</sub>\_Mn10 по форме схож с спектром для MnO<sub>x</sub>. Поскольку по данным рентгеновской дифракции и РФЭС, образец MnO<sub>x</sub> соответствует оксиду марганца (III), то можно считать, что марганец в поверхностной сегрегации MnO<sub>x</sub> находится в форме аморфизированного Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Методом спектроскопии ЭПР установлено присутствие ионов Mn<sup>2+</sup> в низкоспиновом состоянии, сигнал катионов Mn<sup>3+</sup> не регистрируется из-за уширения линий. Количественная оценка содержания ионов Mn<sup>2+</sup> свидетельствует о том, что весь марганец в составе кристаллической структуры SnO<sub>2</sub> находится в этом состоянии. По-видимому, при встраивании в кристаллическую структуру SnO<sub>2</sub> катионы Mn<sup>3+</sup> восстанавливаются за счет присоединения электронов, локализованных на вакансиях кислорода, о чем свидетельствует снижение концентрации парамагнитных Sn<sup>3+</sup> и Vo<sup>•</sup> с увеличением общего содержания марганца в материалах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-13-00111.*



## Синтез и спектральные характеристики азотсодержащих комплексных соединений La(III)

**Шубина А.А., Орлова Т.Н.**

Студент, 2 курс бакалавриата

Ярославский государственный университет имени П.Г. Демидова,  
Институт фундаментальной и прикладной химии, Ярославль, Россия

E-mail: [annashubina100@gmail.com](mailto:annashubina100@gmail.com)

Координационные соединения лантаноидов с органическими лигандами находят широкое практическое применение в нанотехнологиях, катализе, материаловедении, а также в медицине и фармацевтике. Никотиновая кислота облегчает усвоение ионов металлов (таких, как Cr (III), Zn (II) и др.), а также участвует в синтезе и расщеплении жирных кислот и углеводов. Уротропин является дешёвым и перспективным лигандом, атомы азота в котором могут функционировать как дополнительные центры адсорбции или каталитически активные центры.

Цель данной работы заключалась в синтезе координационных соединений лантана (III) с никотиновой кислотой (**1**), никотиновой кислотой и гексаизотиоцианохроматом (III) калия (**2**), уротропином и метаванадиевой кислотой (**3**), и спирокарбонем (4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5,5]ундекан-2,8-дионом) (**4**).

Было проведено исследование спектральных характеристик комплексных соединений методами электронной и ИК-спектроскопии. Колебательные частоты составили 1546,81 см<sup>-1</sup> для **1** комплекса, 2053,67 см<sup>-1</sup> для **2**, 1238,43 см<sup>-1</sup> и 1379,87 см<sup>-1</sup> для **3**, 1636,99 см<sup>-1</sup> для **4**. У **1** и **2** отсутствует пик от протонированной формы никотиновой кислоты в 2351,12 см<sup>-1</sup>, что подтверждает координацию через азот.

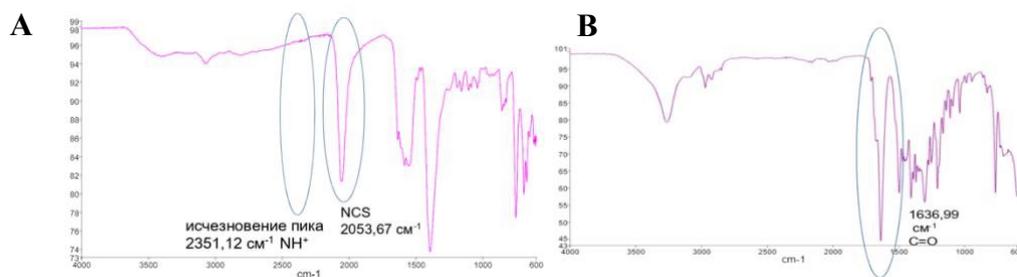


Рис. 1. **А** ИК-спектр комплекса состава  $[La(C_4H_5NCOOH)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6]$ , **В** ИК-спектр комплекса  $\{[LaSk_2(H_2O)(NO_3)_2](NO_3)\}$

Наличие батохромных сдвигов, наблюдаемое в электронных спектрах исследуемых объектов, в сравнении с электронными спектрами лигандов, доказывает комплексообразование:  $\square_{\max 1}=261$  (с 243 нм),  $\square_{\max 2}=315$  (с 243 и 211 нм),  $\square_{\text{плеч. } 3}=255$  нм (с 189 нм),  $\square_{\max 4}=241$  нм (с 209 нм).

Для синтеза комплексов состава  $[La(C_6H_5COO)_3]$  и  $La(VO_3)_3 \cdot 8HVO_3 \cdot 2Hexa \cdot 4H_2O$  (где Hexa – уротропин) были применены усовершенствованные методики.

В табл.1 приведены константы нестойкости для исследуемых соединений, которые определены спектрофотометрическим методом.

Таблица 1. Значения констант нестойкости

Соединение	lg b
$\{[LaSk_2(H_2O)(NO_3)_2](NO_3)\}$	4,79
$[La(C_6H_5COO)_3]$	6,57
$La(VO_3)_3 \cdot 8HVO_3 \cdot 2Hexa \cdot 4H_2O$	10,00
$[La(C_4H_5NCOOH)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6]$	19,02



## Двойные перовскиты на основе 3d и 4d элементов: синтез, строение, свойства

Юсифов М.А.<sup>1</sup>, Морозов И.В.<sup>2</sup>, Овченко Е.А.<sup>3</sup>,  
Малышева А.Е.<sup>2</sup>, Болталин А.И.<sup>2</sup>, Волкова О.С.<sup>3</sup>

Студент 2-го курса магистратуры

<sup>1</sup>Бакинский филиал МГУ имени М.В. Ломоносова, Баку, Азербайджан

<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

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

Соединения со структурой двойных перовскитов проявляют разнообразные функциональные свойства и находят применение для получения магнитных материалов, материалов для твердоотопливных элементов, солнечной энергетики и др. Поэтому интерес к таким соединениям непрерывно возрастает. В работе [1] была теоретически предсказана термодинамическая устойчивость ряда новых двойных перовскитов с упорядоченной структурой и интересным сочетанием функциональных свойств. Среди таких соединений - двойные перовскиты  $AE_2VWO_6$  ( $AE = Ca, Sr$ ), которые, согласно теоретическим расчетам, являются антиферромагнитными изоляторами. В литературе данные об этих соединениях отсутствуют, однако имеются сведения о существовании ванадатов со структурой перовскита  $AEVO_3$  и продуктов частичного замещения  $AE$  на  $Ln$  или  $V$  на  $Mo$ . Таким образом, была поставлена задача изучить возможность замещения ванадия на вольфрам, получить однофазные образцы  $AEV_{1-x}W_xO_3$ , изучить их строение и свойства.

В нашей работе была получена серия образцов  $AEV_{1-x}W_xO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5$ ). Для полноценной гомогенизации исходные вещества (оксид ванадия  $V_2O_5$ , паравольфрамат аммония  $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} \cdot 4H_2O$  и нитрата кальция  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) переводили в водный раствор лимонной кислоты и нитрата аммония. Полученный гомогенный раствор упаривали при постепенном повышении температуры, образуемая при этом вязкая жидкость разлагалась с образованием рыхлого порошка, который прокаливали при  $800^\circ C$  на воздухе, растирали в ступке, запрессовывали в таблетки и подвергали отжигу при температуре  $1350^\circ C$  в специальной печи в восстановительной атмосфере ( $Ar\ 95\%, H_2\ 5\%$ ).

Согласно данным рентгеновской дифракции, полученные образцы  $AEV_{1-x}W_xO_3$  ( $x \leq 0.333$ ) однофазны и имеют структуру перовскита, а при большем содержании вольфрама выделяется вторая фаза  $CaWO_4$ . Изучение транспортных свойств показало, что в данной серии с увеличением доли вольфрама проводимость соединений уменьшается от металлической до характерной для диэлектриков, причем соединение состава  $x=0.25$  ведет себя как полупроводник. Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости показало, что ванадаты с небольшим уровнем замещения демонстрируют парамагнетизм, в то время, как образец  $CaV_{0.7}W_{0.3}O_3$  при температуре  $100\ K$  претерпевает антиферромагнитное упорядочение. Очевидно, наблюдаемые изменения связаны с изменением валентного состояния ванадия: при увеличении содержания вольфрама катионы  $V^{+4}$  (электронная конфигурация  $d^1$ ) восстанавливаются до  $V^{+3}(d^2)$ .

Работа выполнена при поддержке фонда РНФ, грант № 22-43-02020.

### Литература

1. Halder, Anita, Aishwaryo Ghosh, and Tanusri Saha Dasgupta. Machine-learning-assisted prediction of magnetic double perovskites. // Physical Review Materials. 2019. 3.8. 084418.



## Перекристаллизация нанокремния в присутствии хлорида алюминия

**Ясникова Е.А., Винокуров А.А.**

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*E-mail: [ekaterina.iasnikova@chemistry.msu.ru](mailto:ekaterina.iasnikova@chemistry.msu.ru)*

Кремний – широко используемый в микроэлектронике полупроводниковый материал. Направленное введение примесей в собственный полупроводник значительно влияет на его электрические и структурные свойства. Легирование полупроводников акцепторными примесями является актуальной проблемой. Целью данной работы было получение микростержней нанокремния, легированных алюминием, которые далее можно использовать как полупроводник p-типа.

В работе были получены микростержни путем перекристаллизации нанокремния в присутствии Al-содержащих прекурсоров: алюминия и хлорида алюминия. Проводился ампульный синтез при различных температурах в течение 3 часов как в вакууме, так и в присутствии водорода. Формирование массивов микростержней происходит в более холодной зоне ампулы в виде плотной «ваты» на стенках ампулы, предположительно, по механизму ПЖК (пар-жидкость-кристалл). Размер полученных стержней варьировался от 100 до 800 мкм в длину и составил порядка 1–2 мкм в толщину (рис. 1-а). Была определена зависимость количества и размера полученных стержней от степени кристалличности исходного нанокремния. Так же было изучено влияние температуры синтеза и температуры холодной зоны на перекристаллизацию нанокремния. Был определен фазовый и элементный состав полученных стержней, а также примесных фаз, образующихся в ходе синтеза. В случае использования нанокремния с малой долей кристалличности в образцах наблюдается образование примесной алюмосиликатной фазы (рис.1-б). Для полученных массивов наностержней измерен тип проводимости методом термо-ЭДС.

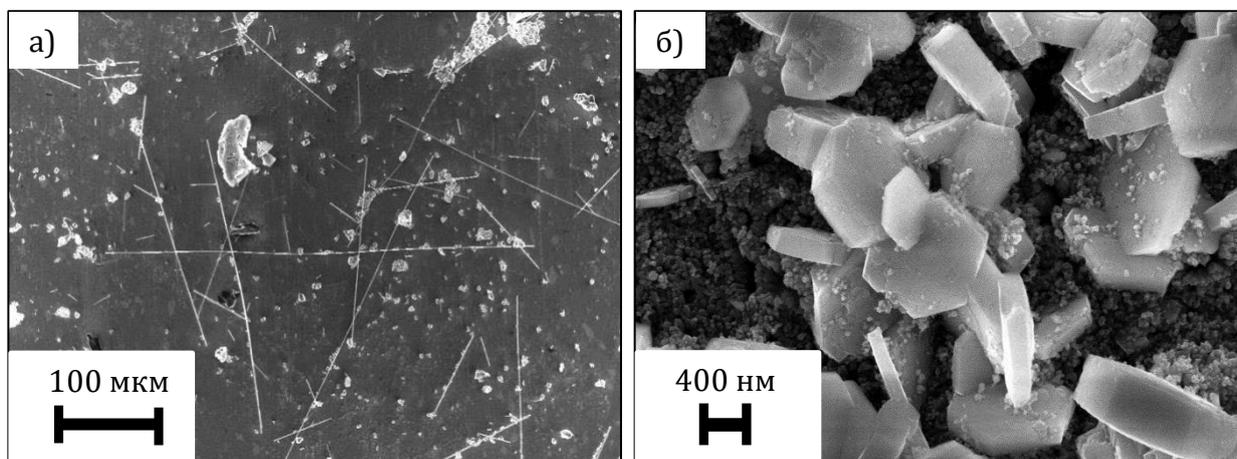


Рис 1. Изображение полученных стержней (а) и примесной фазы (б)



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., проф.*

Кузнецов Алексей Николаевич, *д.х.н., в.н.с.*

Путляев Валерий Иванович, *к.х.н., доц.*

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

Напольский Кирилл Сергеевич, *к.х.н., в.н.с.*

Миронов Андрей Вениаминович, *к.х.н., с.н.с.*

Цымбаренко Дмитрий Михайлович, *к.х.н., с.н.с.*



**Синтез полифункциональных бипиридинов для использования в качестве лигандов комплексов переходных металлов****Абрамова Е.О., Грачева Е.В.***Стажёр-исследователь**Санкт-Петербургский государственный университет,**Институт химии, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [st062014@student.spbu.ru](mailto:st062014@student.spbu.ru)*

Такой класс лигандов, как пиридилфосфины, несущие фосфиновые и пиридиновые донорные функции, вызывает большой интерес с точки зрения координационной химии. Данные соединения могут выступать в роли N-, P-монодентатных и полидентатных лигандов. Поскольку атом фосфора является «мягким» донорным центром, а атом азота – «жестким», можно контролировать присоединение переходных металлов к данному типу лигандов, что, в свою очередь, открывает возможности для создания разнообразных гомо- и гетерометаллических систем. Комплексы подобной структуры находят применение благодаря своим люминесцентным и каталитическим свойствам [1].

В рамках настоящей работы были впервые синтезированы P,N-лиганды на основе бипиридина и дифенилфосфина, структурные формулы которых приведены на Рис. 1. Свободные бипиридиновая и фосфиновые функции были использованы для синтеза металлорганических комплексов следующих переходных металлов: Au(I), Ir(III) и Pt(II). Структура и состав полученных соединений были определены при помощи полядерной спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, а также ИК-спектроскопии.

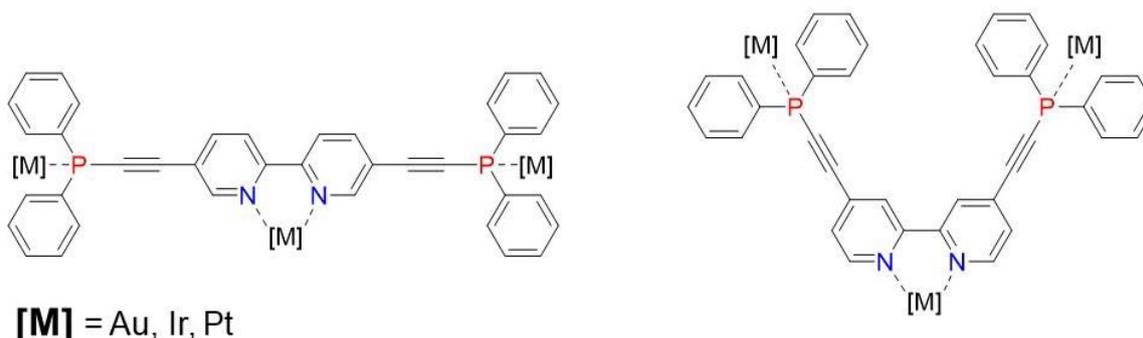


Рис. 1. Структурные формулы лигандов, на основе которых были синтезированы комплексы обозначенных переходных металлов.

*Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».*

**Литература**

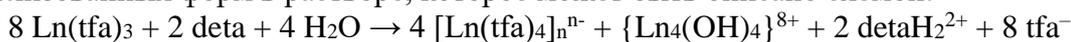
1. Rong M.K. et al. Enlightening developments in 1,3-P,N-ligand-stabilized multinuclear complexes: A shift from catalysis to photoluminescence // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 382. P. 57–68.

**Полимерные тетраакис-трифторацетаты и разнолигандные комплексы РЗЭ и их влияние на нанесение тонких пленок NaGdF<sub>4</sub>: Yb, Er, Nd методом МОСSD****Бурлакова М.А.<sup>1</sup>, Блинникова. Д.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 наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: [mariia.burlakova@chemistry.msu.ru](mailto:mariia.burlakova@chemistry.msu.ru)*

Синтез и стабилизация полиядерных комплексов РЗЭ заданной архитектуры может производиться путем самоконтролируемого гидролиза органической соли РЗЭ в присутствии органических аминов, которые способны проявлять свойства как хелатирующих лигандов, так и слабых органических оснований. Добавление к растворам карбоксилатов РЗЭ (например, трифторацетатов) аминов (диэтиленetriамина, моноэтаноламина и др.) приводит к образованию гелей, содержащих полиядерные фрагменты различной архитектуры и способных служить матрицей для синтеза кристаллических координационных полимеров.

Растворы 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 [1]. Благодаря схожим электронным конфигурациям и близким атомным радиусам данных элементов возможно получение неорганических пленочных материалов с различными функциональными свойствами, например, up-конвертирующих материалов на основе гексагональной фазы β-NaLnF<sub>4</sub> [2].

В рамках данной работы в условиях самоконтролируемого гидролиза при взаимодействии трифторацетатов РЗЭ с раствором диэтиленetriамина (deta) на воздухе в гелеобразной матрице были получены новые координационные полимеры состава {(detaH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[La<sub>2</sub>(tfa)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>, (detaH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>[Ln<sub>2</sub>(tfa)<sub>8</sub>]<sub>n</sub> (Ln = Pr, Nd, Sm и Eu), а также изолированные комплексы [La<sub>2</sub>(tfa)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] и [Gd(tfa)<sub>3</sub>(deta)<sub>2</sub>](iPrOH) и изучены условия их образования в системе deta-Ln(tfa)<sub>3</sub>. Полученные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА, ТГА, полного рентгеновского рассеяния с PDF-анализом и ИК-спектроскопии. Показано одновременное образование гидролизованных и негидролизованных форм в растворе, которое может быть описано схемой:



Нанесены up-конвертирующие тонкие пленки NaGdF<sub>4</sub>: Yb, Er, Nd из раствора deta-Ln(tfa)<sub>3</sub>, где Ln: = Gd, Yb, Er, Nd. Для полученных пленок изучены некоторые морфологические характеристики и получены спектры люминесценции при длине волны возбуждающего излучения 980 и 808 нм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10089.*

**Литература**

1. S. Mishra, G. Ledoux, E. Jeanneau, S. Daniele, M.-F. Joubert, Novel heterometal-organic complexes as first single source precursors for up-converting NaY(Ln)F<sub>4</sub> (Ln = Yb, Er, Tm) nanomaterials // Dalton Trans. 2012. Vol. 41. P. 1490-1502.
2. W. Feng and L. Xiaogang, Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38. P. 976-989.





### Фотолюминесценция и ее нетипичное проявление в бромометаллатах(III) предельных циклических диаминов

Быков А.В.<sup>1</sup>, Гончаренко В.Е.<sup>2,3</sup>

Аспирант, 2 год обучения

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

<sup>2</sup>Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
факультет химии, Москва, Россия

E-mail: [bykov.andrey.sw@gmail.com](mailto:bykov.andrey.sw@gmail.com)

Особенности оптоэлектронных свойств органо-неорганических галогенидных комплексов постпереходных элементов ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) предопределяются в наибольшей степени наличием неподеленной электронной пары на центральном атоме металла. Наиболее ярким примером этому служит широкополосная люминесценция представителей данного класса соединений, обладающих низкой размерностью анионной подструктуры. [1] Большие стоксовы сдвиги и высокие квантовые выходы при светоизлучении позволяют рассматривать гибридные галогенометаллаты в качестве более привлекательных материалов для создания продвинутых белых светодиодов, рентгеновских сцинтилляторов и фотодетекторов, чем органические и классические полупроводниковые люминофоры [2]. Однако в настоящее время отсутствие систематичности в исследованиях не только ограничивает направленный синтез подобных соединений с заданными свойствами, но и препятствует определению потенциальных границ диапазона проявляемых люминесцентных характеристик.

Руководствуясь требованиями экологичности и высокой стабильности к потенциальным светоизлучающим материалам, в данной работе в качестве объектов исследования были выбраны бромидные комплексы висмута(III) и сурьмы(III) с катионами предельных циклических диаминов – пиперазинием ( $\text{PipeH}_2^{2+}$ ) и гомопиперазинием ( $\text{HpipeH}_2^{2+}$ ). Характерная картина фотолюминесценции по механизму самозахваченного экситона (СЗЭ) с одной широкой полосой эмиссии наблюдается при охлаждении до температуры жидкого азота в соединениях  $(\text{PipeH}_2)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{HpipeH}_2)_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с биоктаэдрическим строением анионной подструктуры. В бромантимонате(III) пиперазина  $(\text{PipeH}_2)_5(\text{H}_3\text{O})[\text{SbBr}_6][\text{SbBr}_5]_2(\text{Br})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  наличие двух типов изолированных анионов с разными координационными числами Sb приводит к одновременному желтому и красному интенсивному свечению при комнатной температуре. На примере  $(\text{HpipeH}_2)_2[\text{BiBr}_6]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$  впервые показано, что в гибридных 0D-галогенометаллатах возможна конкуренция излучения из состояний свободных носителей заряда и СЗЭ. В 1D-бромантимонате(III)  $(\text{HpipeH}_2)_3\{\text{Sb}_2\text{Br}_9\}_2$  помимо широкой красной полосы эмиссии из СЗЭ обнаружен беспрецедентный для монометаллических комплексов случай фотолюминесценции в ближней ИК области (максимум полосы испускания – 885 нм).

Влияние структурных параметров на проявление фотолюминесценции, в частности искажение геометрии координационного окружения Bi и Sb, установленные и предполагаемые механизмы излучения света для всех описанных соединений также проанализированы в данной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-53-50007).

#### Литература

- McCall K.M., Morad V., Benin B.M., Kovalenko M.V. Efficient lone-pair-driven luminescence: structure–property relationships in emissive  $5s^2$  metal halides // ACS Mater. Lett. 2020. Vol. 2. №. 9. P. 1218-1232.
- Lin H., Zhou C., Tian Y., Siegrist T., Ma B. Low-dimensional organometal halide perovskites // ACS Energy Lett. Vol. 3. №. 1. P. 54-62.



**Синтез, кристаллическое строение и свойства пниктидов семейства****122  $Ba(Cr_{1-x}Co_x)_2As_2$  и  $EuFe_2(As_{1-x}Px)_2$** **Гиппиус А.А.<sup>1,2</sup>, Богач А.В.<sup>3</sup>, Миронов А.В.<sup>1</sup>, Морозов И.В.<sup>1</sup>, Фролов А.С.<sup>4</sup>,  
Владимирова Н.В.<sup>1,4</sup>, Кулик А.Д.<sup>1</sup>, Власенко В.А.<sup>2</sup>, Перваков К.С.<sup>2</sup>***Аспирант, 3 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 Российской академии наук, Москва, Россия*<sup>3</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва,  
Россия*<sup>4</sup>*Центр перспективных методов мезофизики и нанотехнологий, Московский физико-  
технический институт, Долгопрудный, Россия**E-mail: alexeygippius@yandex.ru*

Пниктиды семейства 122, кристаллизующиеся в структурном типе  $ThCr_2Si_2$ , известны относительно давно, однако в 2008 году интерес научного сообщества к этим соединениям значительно возрос в связи с открытием в данном семействе высокотемпературных сверхпроводников. Толерантность данного семейства к замещению в позиции щелочноземельного и переходного металлов [1], а также в позиции пниктогенов [2] открывает широкие возможности варьирования сверхпроводящих и других функциональных свойств с целью их оптимизации. В настоящий момент в литературе широко представлены работы по синтезу и исследованию данных соединений с разными d-металлами [3], однако отсутствуют работы, посвящённые замене железа на изоэлектронную пару d-металлов  $T'$  и  $T''$  с числом валентных электронов меньше и больше, чем у железа. Также большой интерес представляет синтез и исследование образцов представителей семейства 122 с замещением в позициях пниктогена.

В ходе выполнения работы были синтезированы поликристаллические и монокристаллические образцы  $Ba(Cr_{1-x}Co_x)_2As_2$ . Полученные образцы  $Ba(Cr_{1-x}Co_x)_2As_2$  кристаллизуются в структурном типе  $ThCr_2Si_2$ , при этом содержание кобальта (x) составляет от 0.00 до 1.00. 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. Также были получены монокристаллические образцы состава  $EuFe_2(As_{1-x}Px)_2$  с достаточно большими размерами, что позволило провести комплексное исследование физических свойств полученных образцов с применением таких методов, как МСМ, а также фотоэлектронная микроскопия с угловым разрешением.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-43-02020.*

**Литература**

1. Paul C. Canfield, Sergey L. Bud'ko. FeAs-Based Superconductivity: A Case Study of the Effects of Transition Metal Doping on  $BaFe_2As_2$  // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2010. Vol. 1. P. 27-50.
2. Maiwald J., Jeevan H.S., Gegenwart P. Signatures of quantum criticality in hole-doped and chemically pressurized  $EuFe_2As_2$  single crystals // *Physical Review B* 2012. Vol. 85 P. 024511.
3. 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  $Sr(Co_{1-x}Ni_x)_2As_2$  single crystals // *Phys. Rev. B.* 2019. Vol. 100. P. 094447.



**Новые тройные интерметаллиды  $P3Э_2Ru_3Ga_4$  ( $P3Э = Sm, Gd, Dy$ )****Греков И.А.**

Аспирант, 1 год обучения.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [ilay.grekh@gmail.com](mailto:ilay.grekh@gmail.com)

Системы  $P3Э - Ru - Ga$  исследованы в основном для  $P3Э = Ce$  и  $La$  [1]. Соединения в таких системах проявляют крайне интересные физико-химические свойства и имеют уникальное строение. Соединения с другими  $P3Э$  слабо исследованы, особенно в области с низким содержанием  $P3Э$ .

Соединения со стехиометрией 2-3-4 известны для актиноидов в тройных системах с  $Si$  и  $Ge$ , где в качестве  $d$ -элемента выступают  $Mo$  и  $Tc$ . Эти соединения имеют 2 модификации кристаллизующиеся в одной пространственной группе, но разных структурных типах  $Ln_2Mo_3Si_4$  и  $Np_2Tc_3Si_4$  соответственно.[2]

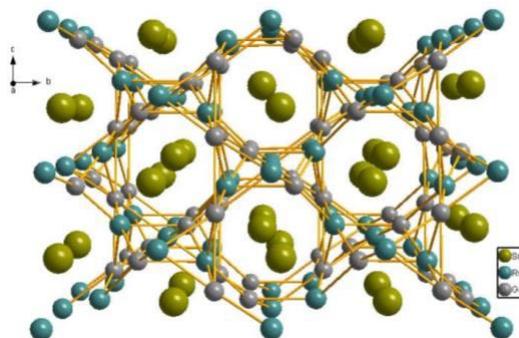
В области с низким содержанием  $P3Э$  впервые были получены соединения с соотношением 2-3-4 для  $P3Э = Sm, Gd, Dy$ . Обнаруженные соединения серии  $P3Э_2Ru_3Ga_4$  кристаллизуются в структурном типе  $Np_2Tc_3Si_4$  в моноклинной ячейке, пр.гр.  $P2_1/c$  с параметрами, представленными в таблице:

Таблица. 1. Параметры элементарной ячейки  $P3Э_2Ru_3Ga_4$ 

$P3Э$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
Sm	6.9504	8.2241	5.7444	103.70	319.01
Gd	6.9260	8.2279	5.6924	103.85	314.96
Dy	6.8818	8.2320	5.6271	103.89	309.46

В качестве исходных реагентов для приготовления сплавов использовались металлы высокой чистоты (более 99.8 ат. %). Сплавление образцов проводилось в электродуговой печи в инертной атмосфере. После плавки образцы отжигали до установления равновесия в трубчатой печи в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 30 дней при температуре  $700^\circ\text{C}$ . Затем образцы были закалены в ледяной воде для фиксации установившегося равновесия.

Структура соединений  $P3Э_2Ru_3Ga_4$  была определена на примере монокристалла  $Sm_2Ru_3Ga_4$ . Представить эту структуру можно как каркас, состоящий из  $Ru$  и  $Ga$ , который пронизывают каналы в направлении  $[100]$ , заполненные атомами  $Sm$  (рис. 1.).

Рис. 1. Структура  $Sm_2Ru_3Ga_4$ **Литература**

1. K. Shablinskaya, E. Murashova, Zh. Kurenbaeva, A. Yaroslavtsev, Y. Seropegin, D. Kaczorowski Intermetallic compounds  $Ce_4Ru_3Ga_3$  and  $La_3Ru_2Ga_2$  with crystal structures of new types // J. Alloys and Compd. 2013. Vol. 575 P. 183–189.
2. F. Wastin, J. Rebizant, J.P. Sanchez, A. Blaise, J. Goffart, J.C. Spirlet, C.T. Walker, J.Fuger, New actinide ternary intermetallic compounds: synthesis, characterization and physical properties // J. Alloys and Compd. 1994. Vol. 210 P. 83–89.



## Новый иодат фторид $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ : синтез, кристаллическая структура, нелинейно оптические свойства

Григорьева О.П.

Аспирант, 3 год обучения

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

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

В последние десятилетия нецентросимметричные соединения являются предметом пристального внимания исследователей, поскольку только в соединениях с таким типом структуры возможно возникновение пьезо-, пиро-, сегнетоэлектричества и генерации второй оптической гармоники (ГВГ). В неорганических соединениях макроскопическая ацентричность порождается асимметричной координацией катионов, которая часто возникает у катионов с неподеленными электронными парами как следствие стереохимического воздействия последних [1]. С этих позиций к числу наиболее перспективных объектов поиска новых нелинейно оптических материалов принадлежат йодаты металлов, структурным элементом которых являются искаженные анионные группы  $\text{IO}_3$ , построенные йодом в степени окисления +5, неподеленные электронные пары которых позиционированы противоположно кислородным атомам. Эта особенность способствует кристаллизации иодатов в нецентросимметричных пространственных группах. Однако на величину сигнала и факт возникновения ГВГ влияет способ взаимной укладки иодатных групп. В случае их взаимного антипараллельного расположения будет иметь место компенсация дипольных моментов, приводящая к оптической инертности материала. В этой связи, в последние годы наметилась тенденция усиления поиска и диагностики фтор содержащих иодатов, поскольку частичное замещение фтором атомов кислорода может повысить поляризуемость координационных многогранников, усиливая сигнал ГВГ. С другой стороны, из расчетов по теории функционала плотности следует, что можно ожидать формирование в кристаллах широких запрещенных зон, необходимых для высокой лазерной устойчивости материалов, в иодатах РЗЭ [2]. Отсюда представляется целесообразным одновременное включение в состав иодатов редкоземельных 4f-катионов и ионов фтора. В настоящей работе мы провели поиск иодат фторидов Rb-Ce, результатом которого стало обнаружение новой фазы  $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ . Синтез проводили гидротермальным методом в автоклавах объемом 18 мл с тефлоновым или пара-полифеноловым вкладышем, с использованием в качестве исходных компонентов RbF,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Процесс проводили при температуре 230 °С, в течение 120 ч с последующим медленным охлаждением реакционной смеси до 207 °С, затем до комнатной температуры. Конечные твердые продукты, которые включали в свой состав прозрачные и окрашенные (оранжевые и зеленые) кристаллы, отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при слабом подогреве. По данным РФА, прозрачные кристаллы принадлежат  $\text{RbIO}_3$ , окрашенные – новой фазе, которая кристаллизуется в пространственной группе  $\text{Cmc}2_1$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 11.1518(6)$  Å,  $b = 8.1187(4)$  Å и  $c = 17.1581(10)$  Å. Кристаллическая структура  $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$  состоит из слоев, построенных из 8-вершинных  $\text{CeO}_7\text{F}$  и 7-вершинных полиэдров  $\text{Rb}(1)\text{O}_7$  и  $\text{Rb}(2)\text{O}_6\text{F}$ , дополнительно связанных между собой группами  $\text{I}(2)\text{O}_3$ . Эти слои соединены тригональными пирамидальными группами  $\text{I}(1)\text{O}_3$  и  $\text{I}(3)\text{O}_3$  в трехмерный каркас. Важной особенностью  $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$  является способность генерировать сигнал второй оптической гармоники, сравнимый с сигналом  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Синтезированный иодат фторид термически стабилен на воздухе до 430 °С. Согласно расчетам по DOS теории он является полупроводником с шириной запрещенной зоны, равной 2.33 эВ.

### Литература

1. Halasyamani P.S. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16 I. 19. P. 3586–3592.
2. Lin L., Longhua L., Chao W. et al. // Inorg. Chem. Front. 2020. Vol. 7. I. 15. P. 2736-2746.



**Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода****Егоров П.А., Медведев А.Г., Приходченко П.В.***Аспирант, 3 года обучения**Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия**E-mail: [pavel-p1998@mail.ru](mailto:pavel-p1998@mail.ru)*

Комплексы молекулярного пероксида водорода являются промежуточными соединениями в ряде биохимических процессов (Compound 0) и каталитическом окислении органических соединений с участием металлов 3 и 13 групп [1]. Однако, число исследований, посвященных комплексам молекулярного пероксида водорода ограничено сложностью их получения и выделения.

Так, на сегодняшний день имеются сведения о единственном структурно охарактеризованном комплексе пероксида водорода с Zn(II) и исследованиях условий образования и устойчивости комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) [2]. При этом, по данным рентгеноструктурного анализа часть позиций лиганда H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> замещена на воду в координационном окружении Zn(II) с максимальной степенью заселенности пероксида водорода равной 50%.

Поскольку сродство к протону пероксида водорода ниже на 4 ккал/моль по сравнению с таковой для молекул воды, координация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с металлоцентром термодинамически невыгодна в водных растворах [3]. В работах было доказано, что координация пероксида водорода возможна лишь в присутствии основания, однако в таких системах происходит депротонирование пероксида водорода и образованием более реакционноспособных гидропероксо- и пероксо- анионов. Установлено, что для координации пероксида водорода необходимо: 1) Использовать безводный пероксид водорода, или его безводные растворы в органических растворителях, поскольку вода с легкостью заместит пероксид водорода на сайте металлоцентра; 2) Подбор комплексообразователя, который не катализировал бы процесс разложения пероксида водорода, а также который бы не участвовал в окислительно-восстановительных процессах; 3) Добавление в систему дополнительных коформеров, либо использование второй координационной сферы комплексообразователя для стабилизации полученных комплексов за счёт образование водородных связей с молекулярным пероксидом водорода.

В данной работе исследовано взаимодействие хлорида олова, пероксида водорода и 18-краун-6 эфира. Растворы готовились в атмосфере аргона. Равновесие в растворе изучалось методом ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>119</sup>Sn, <sup>17</sup>O. Пероксид водорода выступал как реагент и как растворитель.

Добавление в систему коформера 18-краун-6 способствовало стабилизации и кристаллизации из раствора (SnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·18-краун-6. Добавление одного эквивалента воды по отношению к олову в систему привело к замене в координационном окружении олова пероксида водорода на воду и образованию SnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>O)]·18-краун-6. Добавление второго эквивалента воды привело к последующему замещению пероксида водорода на воду и образованию SnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ №22-13-00426)*

**Литература**

1. Derat, E. The Poulos–Kraut Mechanism of Compound I Formation in Horseradish Peroxidase: A QM/MM Study. / E. Derat, S. Shaik // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 10526–10533.
2. Wallen M. Hydrogen Peroxide Complex of Zinc / C. M. Wallen, J. Bacsa, C. C. Scarborough // J. Am. Chem. Soc. 2015. Vol. 137. I. 46. P. 14606-14609.
4. Hunter, E. P. L. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update / E. P. L. Hunter, S.G. Lias // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. Vol. 27. P. 413–656.



**Синтез и свойства сложных бромидов в тройных системах****CsBr-MBr- SbBr<sub>3</sub> и CsBr-MBr-BiBr<sub>3</sub> (M=Ag, Cu)****Камилов Р.Х., Иброхимов М.М., Чжу Ч.***Стажер**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**факультет наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: [rustamk-99@mail.ru](mailto:rustamk-99@mail.ru)*

Тройные галогениды с общей формулой  $A_2B^{(I)}B^{(III)}X_6$ , рассматриваются в качестве потенциальных альтернатив перовскитам галогенидов свинца в области фотовольтаики и фотолюминесценции. Светоизлучающие диоды (СИД), лазеры, фотодетекторы и т. д. на основе перовскитоподобных неорганических галогенидов делают их весьма перспективными. В числе составов двойных перовскитов, предсказанных теоретически, однако не полученных экспериментально, привлекательными задачами для синтеза являются фазы  $Cs_2CuSbBr_6$ ,  $Cs_2AgSbBr_6$ , являющиеся полупроводниками и имеющими значения ширины запрещенной зоны 1.6 эВ, 1.93 эВ и 2.07 эВ соответственно [1,2]. В теоретической работе отмечают, что фаза  $Cs_2CuSbBr_6$  термодинамически стабильна, находясь вне кристаллографически стабильной области. В данной работе представлены последние экспериментальные результаты по изучению процессов кристаллизации тройной системы простых бромидов CsBr-CuBr-SbBr<sub>3</sub> в интервале температур 200 – 650°C. **Целью научно-исследовательской работы** является сложных бромидов в тройных системах CsBr-M<sup>I</sup>Br-M<sup>III</sup>Br<sub>3</sub> (M<sup>I</sup> – Cu, Ag; M<sup>III</sup> – Sb, Bi) и исследование оптических свойств полученных образцов. В связи с этим, в работе поставлены следующие задачи: 1) Изучение условий формирования фазы  $Cs_2AgBiBr_6$  со структурой двойного перовскита методами расплавленного ампульного, твердофазного и растворного синтезов; 2) Определение областей гомогенности в бинарной системе  $CsAg_xCu_{2-2x}Br_3$  (x = 0 – 1) в условиях ампульного синтеза (T = 300°C и 650°C); 3) Определение областей гомогенности в бинарной системе  $Cs_3Bi_{2-2x}Sb_xBr_9$  (x = 0 – 1) в условиях ампульного синтеза (T = 450°C, 650°C); 4) Изучение фазовых равновесий в бинарной системе  $CsCu_2Br_3$  –  $Cs_3Sb_2Br_9$ ; 5) Поиск условий окна стабильности фазы  $Cs_2CuSbBr_6$  со структурой двойного перовскита; 6) Изучение областей гомогенности для бинарных систем  $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$  (x = 0 – 1) и  $Cs_2AgBi_{1-y}Sb_yBr_6$  (y = 0 – 1).

Твердофазный и гетерофазный ампульный синтез использовался в качестве основных подходов при синтезе композиций двойных перовскитов, бинарных бромидов, а также при исследовании различных бинарных участков в составе этих тройных систем. Образцы теоретически предсказанного состава двойного перовскита  $Cs_2CuSbBr_6$  были синтезированы твердофазным или гетерофазным ампульным методами. Отжиги проводились при T = 200-650 °C, а продолжительность экспериментов составляла 12-96 часов. Установлено, что фаза  $Cs_2AgBiBr_6$  стабильна при температуре отжига 300°C. При 350°C и выше структура не стабильна. Показано, что частичное замещение медь в  $CsCu_2Br_3$  на серебро ( $CsAg_xCu_{2-2x}Br_3$ ) приводит к уменьшению дефектных уровней поглощения или красному сдвигу края поглощения. При x=0.03-0.15 образование твердых растворов не наблюдается. По результатам РФА определено, что состав  $Cs_2Bi_{2-2x}Sb_xBr_9$  является твердым раствором при x = 0 – 1. В разрезе  $CsCu_2Br_3$ - $Cs_3Sb_2Br_9$  не наблюдается образования двойного перовскита, твердых растворов или простых бромидов, что свидетельствует о бинарности этого разреза. В тройной системе CsBr-CuBr-SbBr<sub>3</sub> при условиях синтеза – T=200-650°C, t=12-48 ч. образование двойного перовскита не наблюдается.

**Литература**

1. 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.
2. Wu C. et al. The Dawn of Lead-Free Perovskite Solar Cell: Highly Stable Double Perovskite  $Cs_2AgBiBr_6$  Film // Advanced Science. 2018. Vol. 5, № 3. P. 1700759.





## Применение методов политермической рентгеновской дифракции для поиска новых соединений с аномальным тепловым расширением

Кендин М.П.<sup>1,2</sup>, Шаульская М.Д.<sup>2</sup>, Цымбаренко Д.М.<sup>2</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

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

Материалы, демонстрирующие необычную структурную динамику и термомеханический отклик, представляют прикладную ценность для создания микромашин и микроактуаторов, а также для электронных компонентов с переменной емкостью. Целью настоящей работы является рентгеноструктурное исследование систем на основе пропионатов ( $\text{Pror}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ ) металлов, поскольку для подобных соединений ранее сообщалось о существовании структурных фазовых переходов, в том числе связанных с возникновением сегнетоэлектрических свойств в низкотемпературной фазе.

В рамках работы получено большое семейство моно- и смешаннометаллических пропионатов металлов молекулярного и полимерного строения. В исследуемых системах обнаружен ряд кристаллических фаз, которые, согласно данным рентгеновской дифракции и полного рентгеновского рассеяния, демонстрируют необычную структурную динамику, обусловленную конформационным вращением алифатических групп в анионных лигандах. Анализ дифракционных данных был выполнен с применением оригинального алгоритма реставрации, позволяющего уменьшить размытие сигнала за счет приборного уширения и немонохроматичности первичного пучка.

Для пропионатов РЗЭ обнаружено семейство соединений  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_6]_\infty$  слоистого строения, представленное тремя структурными типами (I, II и III), для которых по данным политермической рентгеновской дифракции на порошках и монокристаллах выявлено анизотропное тепловое расширение. В частности, соединения типа I в триклинной модификации демонстрируют колоссальные отрицательные ( $-430 \text{ MK}^{-1}$ ) и положительные ( $+900 \text{ MK}^{-1}$ ) значения линейных КТР вдоль главных осей, входящие в десятку рекордных среди материалов с аномальным тепловым расширением [1].

Среди смешаннометаллических пропионатов синтезирован трехмерный координационный полимер состава  $[\text{HKCu}_2\text{Pror}_6]_\infty$ , претерпевающий сверхструктурное упорядочение мартенситного типа в диапазоне температур 195–200 К, которое, однако, не оказывает влияния на энергию обмена внутри «китайских фонариков» ( $2J \sim -333 \text{ см}^{-1}$ ) [2]. Дополнительно в работе были обнаружены фазовые переходы типа порядок-беспорядок для ряда пропионатов металлов молекулярного и ионного строения.

Таким образом, в работе проведено подробное кристаллохимическое исследование систем на основе пропионатов РЗЭ, для некоторых представителей которых выявлены аномальное тепловое расширение и фазовые переходы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10089.

### Литература

1. Kendin, M.; Shaulskaya, M.; Tsybarenko, D. Polytypism and Packing-Dependent Colossal Positive and Negative Thermal Expansion in a 2D Layered Cerium-Based Coordination Polymer // Cryst. Growth. Des. 2024. Vol. 24. P. 1474–1484.
2. Kendin, M.; Nikiforov, A.; Svetogorov, R.; Degtyarenko, P., Tsybarenko, D. A 3D-Coordination Polymer Assembled from Copper Propionate Paddlewheels and Potassium Propionate 1D-Polymeric Rods Possessing a Temperature-Driven Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition // Cryst. Growth. Des. 2021. Vol. 21. P. 6183–6194.





## Влияние термической обработки зольных остатков на поглощение никеля

Коршунов А.Д., Квашинин Н.А., Кисленко С.Н.

Аспирант, 1 год обучения

Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [korshunov-a-d@mail.ru](mailto:korshunov-a-d@mail.ru)

Запасы сланцев в России превышают количество разведанных запасов нефти [1]. Продуктами переработки сланцев являются: сланцевая смола, фенолы, котельное топливо, генераторный газ.

В горючих сланцах велика доля неорганической части, поэтому в процессе их переработки образуется большое количество золы – несгоревшего остатка, который является главным отходом переработки сланцев. Для хранения этого отхода, строятся золоотвалы, требующие большие площади земли, которые целесообразней было бы использовать в других целях. Для уменьшения этих площадей предполагается использовать золу в качестве сорбента [2].

Целью данной работы является изучение влияния термической обработки зольных остатков горючих сланцев на сорбционную емкость по никелю.

Термическая обработка заключалась в выдерживании углезольного остатка в муфельной печи при температуре 950 С° для удаления остаточного углерода. Время выдерживания составило 2 часа. Дополнительно зольные остатки выщелачивали в 10-ти кратном объеме воды в течение 24 часов.

Для определения сорбционной емкости зольных остатков использовали раствор 6-ти водного азотнокислого никеля. Было приготовлено пять растворов со следующими концентрациями: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 г/л. Конечную концентрацию никеля в растворе определяли методом Чугаева. Результаты представлены на рисунке 1.

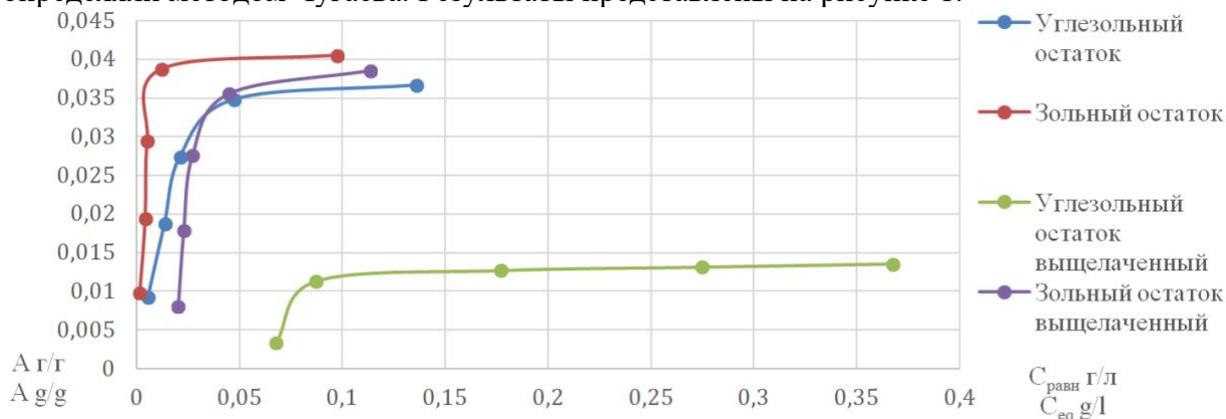


Рисунок 1 – Изотермы сорбции никеля зольными остатками

По результатам эксперимента наибольшей сорбционной емкостью обладает зольный остаток, его емкость составила 41 мг/г. После выщелачивания емкость зольного остатка уменьшается до 38,5 мг/г. Выщелаченный углезольный остаток имеет наименьшую емкость равную 13,5 мг/г. Таким образом можно сделать вывод, что термическая обработка углезольного остатка положительно сказывается на его сорбционной емкости по никелю.

### Литература

1. Oil shale of the Middle Volga region: Composition, structure, energy properties / E.A. Korolev, A.A. Eskin, A.E. Korolev, E.R. Barieva, I.A. Khuzin // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – V.808(1) – 012025.
2. Miyah, Y., Lahrichi, A., Mejbar, F., Khalil, A., Idrissi, M., Zerrouq, F. (2018) Elaboration and Characterization of New Adsorbent Using Oil Shale Ash for Dyes Removal from Aqueous Solutions. Advances in Science, Technology and Innovation c. 105-107.



## Получение гетерометаллических комплексов лантанидов с основаниями Шиффа для люминесцентных термометров при помощи клик-реакции

Кошелев Д.С.<sup>1</sup>, Уточникова В.В.<sup>1,2</sup>

Аспирант, 4 г/о

<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: [dan\\_kosh@mail.ru](mailto:dan_kosh@mail.ru)

Гетерометаллические координационные соединения (КС) лантанидов с заданным соотношением металлов находят широкое применение в сенсорных, бифункциональных и ап-конверсионных материалах. Одним из подходов к получению гетероядерных соединений с заданным соотношением металлов является объединение моноядерных комплексов через клик-реакцию, обычно катализируемую медью(I). Для КС лантанидов подобный подход, однако, осложнён лабильностью комплексов и возможным катионным обменом между различными ионами лантанидов, а также обменом лантанида на медь.

В данной работе для решения этой задачи были использованы комплексы лантанидов с 2-тозиламин-бензилиден-бензоил гидразонами, которые по результатам DOSY ЯМР демонстрируют отсутствие диссоциации даже в растворе ДМСО, а также эффективную инфракрасную (ИК) люминесценцию. Целью работы стало получение биядерного гетерометаллического комплекса иттербия-неодима с температурной чувствительностью ИК люминесценции на основе КС лантанидов с азид- и алкил-замещёнными основаниями Шиффа. Предварительно был проведен синтез азидометил- и этинил-замещённых оснований Шиффа ( $H_2L^{N^3}$ ,  $H_2L^{y^1}$ ) и продемонстрирована возможность клик-реакции между ними с получением октодентатного основания ( $H_4L^{click}$ ). Также был осуществлён синтез КС лантанидов  $K[Ln(L)_2](H_2O)$  ( $Ln = Lu, Yb, Nd, Er$ ) с лигандами  $H_2L^{N^3}$  и  $H_2L^{y^1}$ , а также соединений  $Ln_2(L)_2(Solv)$  с новым лигандом  $H_4L^{click}$  для подтверждения возможности комплексообразования с октодентатным лигандом. Состав всех полученных в работе соединений подтверждали по совокупности методов ИК, ЯМР, MALDI-TOF, РФА, РСА и ТГ, а также были изучены их люминесцентные свойства.

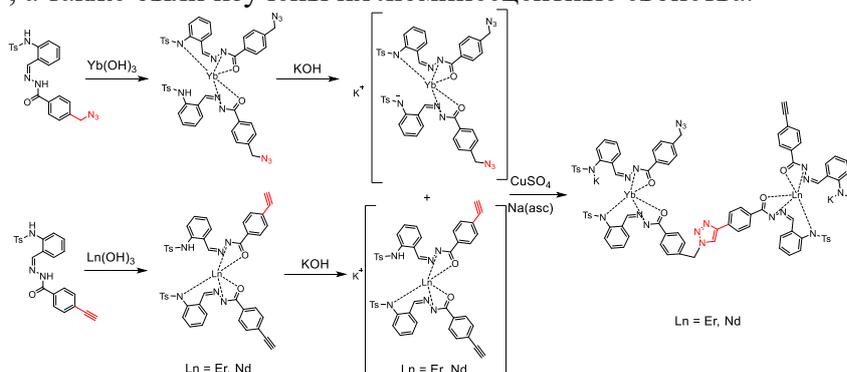


Рис. 2. Схема получения гетерометаллических биядерных КС лантанидов

В атмосфере аргона осуществлялась клик-реакция, катализируемая катионами  $Cu(I)$ , между растворами КС двух лантанидов в  $MeOH$ . В качестве лантанидов последовательно в порядке увеличения сложности анализа данных ЯМР спектроскопии выбирали: (1) **Lu-Lu**, (2) **Yb-Yb** и, наконец, (3) **Yb-Nd** и **Yb-Er**. Состав полученных конъюгатов, в дополнение к ЯМР спектроскопии, также был подтверждён совокупностью данных MALDI, ИК, РФА и ТГА, которые подтвердили протекание клик-реакции с образованием биядерных КС. Таким образом, впервые была продемонстрирована возможность клик-реакции между КС лантанидов с основаниями Шиффа.

Полученные гетерометаллические конъюгаты продемонстрировали температурную зависимость ИК люминесценции в диапазоне  $30-120^\circ C$  с чувствительностью до  $3.5\%/^\circ C$ .

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-23-00293).

**Взаимодействие двух магнитных подрешёток в фазах  $RMn_x(Ga,Ge)_3$ , где  $R = Sm, Tb,$**  **$Dy$** **Кульчу А.Н.,<sup>1</sup> Халания Р.А.,<sup>2</sup> Шевельков А.В.<sup>2</sup>***Аспирант, 4 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*

В системах R-Mn-(Ga,Ge), где  $R = Sm, Tb, Dy$  были получены новые фазы  $RMn_xGa_3$ ,  $R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  и  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ), в которых было обнаружено взаимодействие двух магнитных подрешеток Mn и R, что редко встречается в семействе фаз  $LnT_8Ga_3$  ( $Ln =$  редкоземельный элемент). Соединения  $LnT_8Ga_3$  образуются за счет заполнения октаэдрических пустот  $Ga_6$  атомами переходного металла (Т). Пустоты могут заполняться неупорядоченно и образуются фазы  $LnT_xGa_3$  или упорядоченно по мотиву ОЦК ( $Ln_4TGa_{12}$ ) или ГЦК ( $Ln_2TGa_6$ ).  $RMn_xGa_3$ ,  $R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  и  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ) были получены в виде монокристаллов из расплава с использованием избытка Ga в качестве флюса. Рентгеноструктурный анализ показал, что фазы  $RMn_xGa_3$  ( $R = Tb, Dy$ ) формально можно описать в рамках структуры перовскита  $ABO_3$ , где Mn частично заселяет позицию В катиона. Частичное замещение Ga на Ge приводит к получению фаз с большим содержанием Mn  $R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ;  $x = 0-0.25$ ,  $y = 1.0-3.3$ ) структурного типа  $Y_4PdGa_{12}$ . В случае  $R = Sm$  тройных фаз получено не было, однако, добавление Ge в исходную смесь способствует получению сверхструктурных фаз  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$  ( $x = 0.1-0.3$ ,  $y = 0.6-1.0$ ) и  $Sm_4MnGa_{12-y}Ge_y$  ( $y = 3.0-3.5$ ). При малом содержании Ge в исходной смеси образуется  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$  структурного типа  $K_2PtCl_6$ , а  $Sm_4MnGa_{12-y}Ge_y$  ( $y = 3.0-3.5$ ) структурного типа  $Y_4PdGa_{12}$  – при увеличении содержания Ge. В ряде структур наблюдается неполная заселенность позиции Mn приводящая к смещению части атомов Ga/Ge по направлению к вакансии Mn, что проявляется в несферической (грушевидной) форме электронной плотности вокруг позиций атомов Ga/Ge.

Магнитные измерения показали, что все полученные соединения содержат две взаимодействующие магнитоактивные подрешетки: R и Mn. Подрешетка Mn упорядочивается ферромагнитно, причем наблюдается тенденция к увеличению  $T_C$  с увеличением содержания Mn в фазе. Подрешетка Mn заметно влияет на подрешетку R ( $R = Tb$  и  $Dy$ ), вызывая ее частичное ферромагнитное упорядочение ниже  $T_C$ , а при низких температурах наблюдается неколлинеарный антиферромагнетизм. В случае же с  $R = Sm$  мы наблюдаем коллинеарный ферромагнетизм, причем под влиянием Mn подрешетка Sm упорядочивается при температурах значительно выше типичных для него температур упорядочения. Наличие ферромагнитной составляющей в фазах ведет к появлению магнитного гистерезиса, причем наблюдаемая коэрцитивная сила зависит как от природы атома R, так и от содержания Mn, чье увеличение ведет к снижению коэрцитивной силы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00006.*



**Хиральные экситоны в атомарно-тонких 2D наноструктурах****на основе халькогенидов кадмия****Куртина Д.А.<sup>1</sup>, Васильев Р.Б.<sup>1,2</sup>***Аспирант, 3 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: [kurtinadaria@gmail.com](mailto:kurtinadaria@gmail.com)*

Хиральность всегда была одним из интригующих явлений с ее глубоким значением от происхождения жизни до формы галактик и физики элементарных частиц. В последнее время большой интерес наблюдается к хиральным коллоидным наночастицам и наноструктурам [1], демонстрирующим 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). Существенное усиление хирооптических явлений из-за экситонных эффектов, характерных для наноразмерных материалов, подогревает этот интерес. Хиральные наноструктуры имеют многообещающие применения в биохимических, фотонных и оптоэлектронных технологиях, таких как энантиоселективное разделение и асимметричный катализ, оптические технологии и спинтроника [1,2]. Однако для соответствующих применений необходимо понимание того, как хиральность взаимосвязана с электронной и кристаллической структурой коллоидных наноструктур.

В данной работе были исследованы экситонные свойства хиральных атомарно-тонких наноструктур CdX (где X = Se, Te), полученных при обмене нативных длинноцепочечных лигандов на хиральные лиганды N-ацетил-L-цистеина (L-AcCys). Для этого изначально были синтезированы двумерные наноструктуры с предельно тонкими толщинами 0.6 и 0.9 нм, 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. Состав и координация лигандов на базальных плоскостях наночастиц после обмена были детально проанализированы с помощью ИК спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR).

Оптические и хирооптические свойства хиральных атомарно-тонких нанопластин CdX были изучены с помощью спектроскопии поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции, кругового дихроизма (CD), в том числе в магнитном поле (MCD), и оптической поляриметрии. Исследовано поведение хиральных экситонов в зависимости от типа лиганда и толщины наноструктуры. Детальные исследования экситонных свойств были дополнены анализом влияния типа растворителя. Была показана зависимость спектрального положения и интенсивности экситонных полос от диэлектрической проницаемости среды, что свидетельствует о вкладе экситонов Ванье-Мотта в свойства таких систем. Анализ люминесцентных свойств хиральных наноструктур показал неожиданный эффект расщепления экситонных полос при комнатной температуре.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-13-0 0101.*

**Литература**

1. Ma W., Xu L., de Moura A.F. 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.



**Кристаллическая структура тетраамминцинка персульфата и персульфата бария****Майоров Н.С., Трипольская Т.А., Мельник Е.А.,  
Михайлов А.А., Медведев А.Г., Приходченко П.В.***Аспирант, 2 года обучения**Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия**E-mail: [mayorov.n.s@gmail.com](mailto:mayorov.n.s@gmail.com)*

Пероксодисульфаты являются сильными окислителями, а также источниками радикалов, что определяет область их применения в органическом синтезе, производстве полимеров, микроэлектроники, в травлении печатных плат, а также в качестве отбеливающего средства.

Из неорганических пероксодисульфатов кристаллическая структура установлена только для пероксодисульфатов щелочных металлов и аммония.

Нами получены и структурно охарактеризованы пероксодисульфат тетраамминцинка  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{S}_2\text{O}_8$  (**I**) и тетрагидрат пероксодисульфата бария  $\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**II**). Синтез **I** проводился с использованием порошка пероксида цинка в качестве источника цинка, что позволило получить монокристаллы хорошего качества. Для получения соединения **II** был использован гидроксид бария [1].

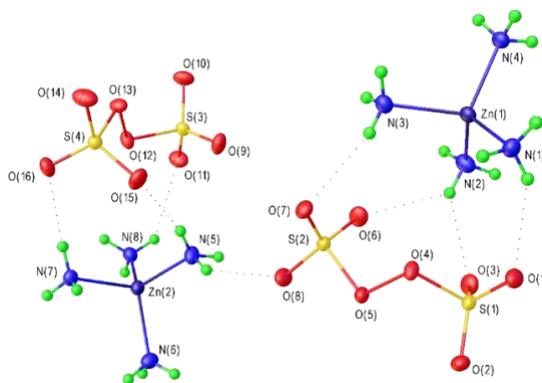


Рис. 1. Независимая часть в кристаллической структуре  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{S}_2\text{O}_8$  (**I**)

Независимая часть в кристаллической структуре  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{S}_2\text{O}_8$  (**I**) состоит из двух катионов  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  с тетраэдрическим окружением Zn(II) и двумя анионами  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . На данный момент известно 5 комплексов цинка с пероксодисульфатным анионом, в каждом из которых центральный атом Zn(II) является гексакоординированным. Таким образом, кристалл **I** представляет собой первый неорганический пероксодисульфат, содержащий металлоцентр Zn(II) с тетраэдрическим окружением.

Кристаллическая структура **I** стабилизирована обширной сетью водородных связей N–H...O между аммиаком и анионом. Донорно-акцепторные расстояния варьируются в пределах 2.984(5)–3.187(5) Å. Водородные связи связывают соседние катионы и анионы в цепочки, параллельные оси *b*, которые образуют трехмерную структуру за счет Н-связей между соседними цепочками.

Независимая ячейка  $\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**II**) включает в себя один катион  $\text{Ba}^{2+}$ , один анион  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  и 4 молекулы воды. Окружение катиона состоит из девяти атомов кислорода, пять из которых принадлежат пероксодисульфатному аниону, а остальные три относятся к молекулам воды. Катион бария, персульфатный анион, две координированные молекулы и две сольватированные молекулы воды вместе формируют трехмерную структуру, стабилизированную водородными связями O–H...O.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ №23-23-00596)*

**Литература**

1. A.G. Medvedev, T.A. Tripol'skaya, E.A. Mel'nik, Egorov P.A., N.S. Mayorov, A.A. Mikhaylov, O. Lev, P.V. Prihodchenko. Crystal structure of tetraammine zinc(II) peroxodisulfate and barium peroxodisulfate tetrahydrate // Russ. J. Coord. Chem. 2024. accepted



## Извлечение и разделение меди и цинка из пылей и шлаков медеплавильных производств электрохимическими и экстракционными методами

Максимов И.С., Яворский А.Р., Бродский В.А.

Аспирант, 1 года обучения

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
факультет ТНВиМ, 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.

Исследован состав отходов бронзовой пыли методом РФА, содержание меди составляет до 48,742 масс.%, содержание цинка составляет 33,405 масс.%. Оптимизированы параметры выщелачивания бронзовой пыли 0,1М серной кислотой. Медный кек после сернокислого выщелачивания подвергнут медно-аммиачному выщелачиванию, а также медно-хлоридному выщелачиванию (время 20 – 40 мин, предельная концентрация меди 35 – 55,5 г/л соответственно) (Рис.1).

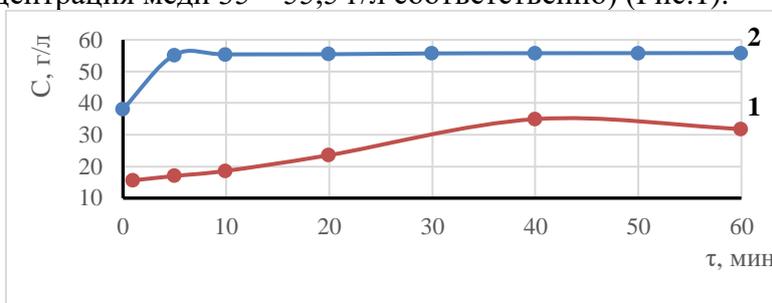


Рис. 1. Эффективность выщелачивания меди из медного кека: 1 – медно-аммиачный раствор; 2 – медно-хлоридный раствор

Экстракция меди из растворов выщелачивания проведена с использованием экстрагентов различной природы и концентрации (50 – 100 %) Д2ЭГФК, ДХ-510А, LIX 54-I. Проведено электровыделение меди из полученных реэкстрагирующих растворов ( $i_k = 0,6 \text{ А/дм}^2$ ) (Рис.2).

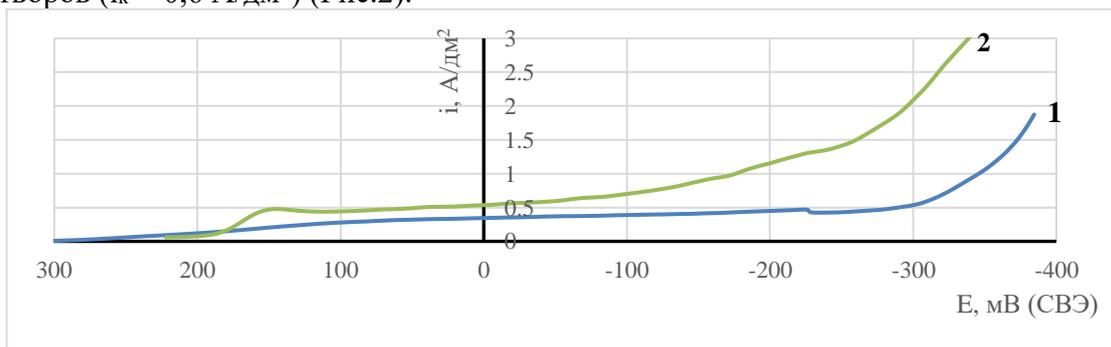


Рис. 2. Поляризационные кривые электровыделения меди из сернокислого реэкстрагирующего раствора:

1 – Модельный раствор  $C(\text{Cu}^{2+}) = 30 \text{ г/л}$ ; 2 – раствор реэкстракции бронзы;

### Литература

1. Davenport W.G, King M., Schlesinger M., Biswas A.K. Extractiv metallurgy of copper. – Pergamon. 2002. – 434 p.
2. Стеблевская Н.И., Медоков М.А., Белобелецкая М.В., Смольков А.А., Молчанов В.П. Жидкостная экстракция в гидрометаллургии получения неорганических материалов // Вестник ДВО РАН. 2006. № 5. С. 38.



**Сложные титанониобаты  $ATiNbO_5$  ( $A = H^+, Li^+, Na^+, K^+$ ): синтез, структура и интеркаляционные свойства****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>***Аспирант, 1 год 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: [marenko.andrey@mail.ru](mailto:marenko.andrey@mail.ru)*

Кристаллические структуры сложных титанониобатов  $ATiNbO_5$  образованы путем различной пространственной упаковки слоев октаэдров  $[(Ti,Nb)O_6]$ , между которыми расположены  $A$ -катионы ( $A = H, Li, Na$  и  $K$ ). Прочные ковалентные внутри слоевые связи в сочетании с межслоевым кулоновским взаимодействием обеспечивают устойчивость структур в условиях ионного обмена и электрохимической интеркаляции. Возможность реализации многоэлектронных процессов при  $Li^+/Na^+$ -(де)интеркаляции ( $Ti^{4+} \leftrightarrow Ti^{3+}$ ,  $Nb^{5+} \leftrightarrow Nb^{3+}$ ) позволяет рассматривать титанониобаты  $ATiNbO_5$  как перспективные объекты для поиска новых анодных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Цель данной работы состояла в разработке методов синтеза соединений  $ATiNbO_5$ , их структурном исследовании, а также исследовании их анодных свойств в условиях  $Li^+/Na^+$ -электрохимической интеркаляции.

Прямой высокотемпературным синтезом может быть синтезирован только титанониобат калия —  $KTiNbO_5$ . Ионный обмен  $K^+/H^+$  в водном растворе позволяет получить «твёрдую кислоту»  $HTiNbO_5$ , которая используется в качестве прекурсора для химического (в расплаве  $LiOH/LiNO_3$  [1] и в расплаве глутамата натрия) и электрохимического синтеза  $LiTiNbO_5$  и  $NaTiNbO_5$ . Структура  $KTiNbO_5$  решена методом РСА по монокристалльным дифракционным данным. Структуры  $LiTiNbO_5$  и  $NaTiNbO_5$  решены прямыми методами по порошковым дифракционным данным и уточнены методом Ритвельда (табл. 1).

В структуре  $KTiNbO_5$  октаэдры  $[(Ti,Nb)O_6]$  соединены ребрами и вершинами в зигзагообразные слои. Ионный обмен  $K^+/H^+$  позволяет сохранить структурный мотив и стабилизировать структуру  $HTiNbO_5$  за счет формирования жёстких межслоевых водородных связей. Смещение слоев при ионном обмене  $H^+/Li^+$  и  $H^+/Na^+$  позволяет осуществить координацию гораздо меньших по размеру катионов лития и натрия при сохранении слоистой структуры. При этом, в структуре  $LiTiNbO_5$  моноклинное искажение и разворот слоев приводит к образованию протяженных каналов, доступных для электрохимической интеркаляции  $1Li^+$  на ф.е. ( $C_{теор.} = 117.7 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ).

Интеркаляционные свойства полученных соединений исследованы в условиях электрохимической  $Li$ -ионной и  $Na$ -ионной интеркаляции методом хронопотенциометрии. Обратимая емкость анодных материалов на основе  $HTiNbO_5$  и  $LiTiNbO_5$  в  $Li$ -ионной полуячейке составляет  $\sim 120 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки соединений  $KTiNbO_5$ ,  $HTiNbO_5$ ,  $LiTiNbO_5$  и  $NaTiNbO_5$

Состав	Пр. группа, $Z$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V/Z, \text{Å}^3$
$KTiNbO_5$	$Pnma, Z = 4$	6.4501(4)	3.7970(2)	18.420(1)		112.8(1)
$HTiNbO_5$	$Pnma, Z = 4$	6.5378(2)	3.7776(1)	16.722(1)		103.25(1)
$LiTiNbO_5$	$P2_1/m, Z = 2$	6.421(1)	3.7701(6)	8.109(5)	92.23(2)	98.1(2)
$NaTiNbO_5$	$Pcmm, Z = 4$	6.468(1)	3.7861(6)	17.652(6)		108.1(2)

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (№ 17-73-30006-1).*

**Литература**

- Colin J.F., Pralong V., Caignaert V., Hervieu M., Raveau B. A Novel Layered Titanoniobate  $LiTiNbO_5$ : Topotactic Synthesis and Electrochemistry versus Lithium // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45. P. 7217.



**А можно ли сложнее: новые фосфид-платиниды со структурой срастания на основе интерметаллических фрагментов типа AuCu<sub>3</sub>****Маханёва А.Ю., Захарова Е.Ю., Нестеренко С.Н., Лысенко К.А., Кузнецов А.Н.***Аспирант, 2 год обучения**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [nastya.makhaneva@mail.ru](mailto:nastya.makhaneva@mail.ru)*

Одним из актуальных направлений современной неорганической химии является изучение интерметаллидов и соединений с интерметаллическими фрагментами. Особый интерес вызывают соединения, содержащие двумерные протяжённые плоскости, которые основаны на различных структурных мотивах, чередующихся вдоль оси *c*. Так, данная работа посвящена разработке принципов конструирования и направленному синтезу новых соединений на основе интерметаллических фрагментов типа AuCu<sub>3</sub>.

На сегодняшний день известно, что такие фрагменты могут выступать в качестве строительных блоков в упорядоченных соединениях. Причём существуют целые семейства тройных соединений, в структуре которых блок типа AuCu<sub>3</sub> сочетается с другим бинарным блоком, а вот примеров соединений, в которых этот блок срастался бы с более сложным тройным, всего несколько. Среди них четверные фосфид-платиниды структурного типа Eu<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>AlP<sub>2.95</sub>. Их структура построена путём чередования вдоль оси *c* бинарных блоков типа AuCu<sub>3</sub> с тройными блоками типа CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (Рис. 1). До недавнего времени было известно всего два представителя: Eu<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>AlP<sub>2.95</sub> и Eu<sub>2</sub>Pt<sub>7.3</sub>Mg<sub>0.7</sub>P<sub>3.3</sub>.

В данной работе был осуществлен поиск и направленный синтез ряда новых соединений, изоструктурных сложному пниктиду Eu<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>AlP<sub>2.95</sub>, в системах R-Pt-X-P, где R = Ca, Eu; X = Al, Ga, In, 3*d*-металл. Во всех исследованных системах методом высокотемпературного ампульного синтеза с использованием металлических флюсов были выращены кристаллы искоемых четверных соединений. Для некоторых соединений были обнаружены структурные особенности: совместная заселённость одной из позиций атомами платины и *d*-металла, а также полное замещение одной из позиций платины в структуре на атомы элемента, центрирующего кубооктаэдр. Помимо этого, прямым синтезом были получены поликристаллические образцы фосфид-платинидов в системах R-Pt-Mn-P. Для соединения Eu<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>MnP<sub>4-x</sub> были проведены магнитные измерения, которые показывают, что оно является ферромагнетиком с T<sub>к</sub> ≈ 140 К. Также были проведены квантовохимические расчёты электронной структуры всех новых соединений, анализ химической связи в них и сравнение электронного строения структур срастания с электронной структурой прототипов блоков.

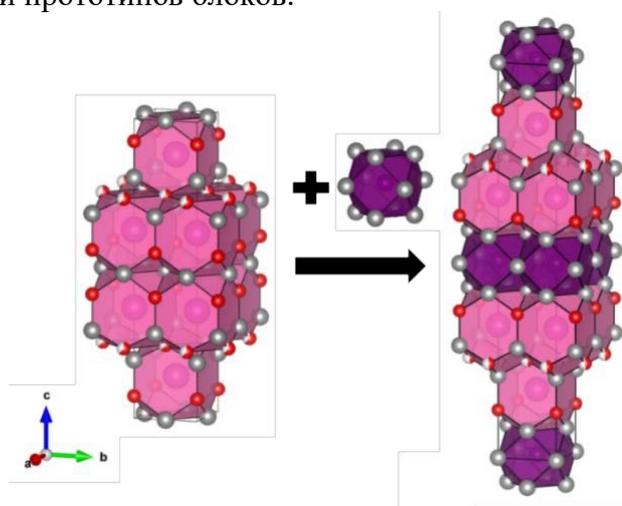


Рис. 1. Кристаллические структуры (слева направо) RPt<sub>2</sub>P<sub>2-x</sub> (стр. тип BaPd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>), Pt<sub>3</sub>X (стр. тип AuCu<sub>3</sub>) и R<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>XP<sub>4-8</sub> в полиэдрическом представлении. Атомы R показаны розовым цветом, Pt — серым, P — красным, X — фиолетовым.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 23-23-00263).*





**Использование металл-органических соединений церия в качестве прекурсоров для синтеза наноразмерного CeO<sub>2</sub>**  
**Никандров Н.М.<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: nikita\_nikandrov@inbox.ru*

Наночастицы диоксида церия вызывает интерес исследователей, особенно в области катализа, за счет высокой подвижности кислородных вакансий. Важнейшей задачей является получение наночастиц диоксида церия ультрамалого размера с высокой удельной площадью поверхности. Для решения данной задачи в качестве прекурсора нанокристаллического диоксида церия можно использовать предварительно организованные полиядерные карбоксилаты церия, содержащие остовы [Ce<sub>6</sub>O<sub>8</sub>]<sup>8+</sup> и [Ce<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>12+</sup>, которые изоморфны диоксиду церия [1]. Для получения гетерогенных катализаторов, в которых диоксид церия выступает в качестве носителя активной фазы, перспективным методом является пиролиз металл-органических каркасов, предварительно пропитанных раствором прекурсора активной фазы. Это позволяет добиться высокой степени однородности распределения активной фазы по объему носителя.

В настоящей работе из соединений Ce<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(piv)<sub>8</sub>(deta)<sub>4</sub> и Ce<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(piv)<sub>12</sub>(deta)<sub>2</sub> в сольвотермальных условиях были получены наночастицы диоксида церия с размером области когерентного рассеяния порядка 2 нм и удельной площадью поверхности 97 м<sup>2</sup>/г. Процесс гидролиза соединения Ce<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(piv)<sub>8</sub>(deta)<sub>4</sub> был впервые исследован *in situ* на лабораторном приборе с использованием метода полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения [2]. Было установлено, что при нагревании и выдерживании раствора прекурсора происходит постепенное увеличение размеров остова {Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub>} и кристаллизация наночастиц диоксида церия.

В работе обсуждается возможность получения гетерогенного катализатора CuO/CeO<sub>2</sub> из металл-органического каркаса Ce-MOF ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Ce<sub>2</sub>(BDC)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>]•2H<sub>2</sub>O (BDC = 1,3-фенилдикарбоновая кислота, DMF = N,N-диметилформамид) [3] за счет проведения катионного обмена темплатирующего агента диметиламмония на катионы меди (II) с помощью выдерживания металл-органического каркаса в растворах с концентрациями нитрата меди (II) от 1 ммоль/л до 10 ммоль/л в метаноле и диметилформамиде. Отжиг металл-органического каркаса, пропитанного раствором нитрата меди (II), привел к образованию систем CuO/CeO<sub>2</sub> с различными соотношениями Cu/Ce по данным РФА и АЭС ИСП.

*Работа была поддержана грантом РФФ 22-73-10089.*

### **Литература**

1. Grebenyuk D., Martynova I., Tsybarenko D. Self-Assembly of Hexanuclear Lanthanide Carboxylate Clusters of Three Architectures // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019. №. 26. P. 3103–3111.
2. Tsybarenko D. et al. 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. Crystallogr.* 2022. Vol. 55. №. 4. P. 890–900.
3. Grebenyuk D. et al. Tuning the Cerium-Based Metal–Organic Framework Formation by Template Effect and Precursor Selection // *ACS Omega.* 2023. Vol. 8. №. 50. P. 4839–48404.



## Пиренаты лантанидов: особенности достижения высокого квантового выхода в порошке и получения сенсорных материалов

Орлова А.В.

Аспирант, 1 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: [lea.rosa.17@mail.ru](mailto:lea.rosa.17@mail.ru)

ИК-люминесцирующие материалы на основе координационных соединений (КС) лантанидов, благодаря попаданию в биологическое и телекоммуникационное окна прозрачности, а также узости эмиссионных полос и длительным временам жизни, являются перспективными материалами для получения сенсоров, в том числе биометок и люминесцентных термометров. Для получения высокого разрешения сигнала критически важной оказывается высокая интенсивность люминесценции сенсорного материала. Однако даже при использовании эффективно поглощающего лиганда в качестве сенситизатора, низкое значение квантовых выходов ИК-излучающих КС мешает достижению достаточных для практических применений интенсивностей.

Увеличение эффективности ИК-люминесценции возможно при минимизации процессов тушения, подверженность которым и приводит к потерям энергии излучателем. Среди основных тушителей люминесценции обычно рассматривают колебательное, концентрационное тушение, а также тушение на дефектах. Однако говоря о КС с органическими лигандами, последний тип тушения рассматривается редко, и считается, что кристалличность и морфология незначительно влияет на люминесценцию в КС. В своих работах мы, однако, заметили, что это не так, и **целью** данного исследования стало выявление влияния морфологии на люминесцентные свойства КС иттербия.

В качестве лиганда был выбран пиренат-ион (Рис. 1), обладающий низкой энергией триплетного состояния ( $T_1=14\ 600\ \text{см}^{-1}$ ): мы ожидали, что он обеспечит эффективную сенситизацию иона  $\text{Yb}^{3+}$ , высокое поглощение и минимальное колебательное тушение. Несмотря на это, комплекс  $\text{Yb}(\text{pyr})_3$ , полученный при комнатной температуре, обладал крайне слабой люминесценцией. Однако варьирование времени синтеза и доли иона гадолиния в составе комплекса позволили получить образцы с высокой кристалличностью и рекордным для координационных соединений иттербия значением квантового выхода 6%.

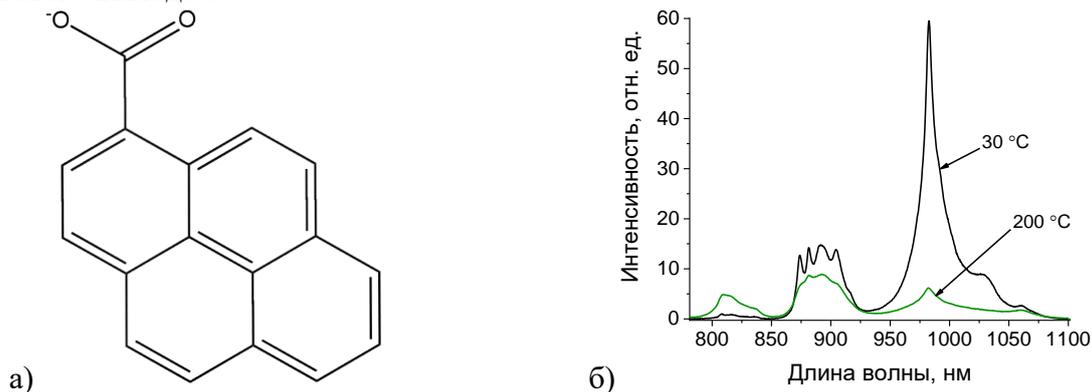


Рис. 3. а) Формула пиренат-аниона ( $\text{pyr}^{2-}$ ) б) Изменение спектра люминесценции  $\text{Yb}_{0.005}\text{Nd}_{0.995}(\text{pyr})_3$  при нагреве от  $30^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$

Благодаря полученным данным о зависимости морфологии порошка и, как следствие, интенсивности его люминесценции, от условий синтеза и состава образца, удалось получить так же соединения с люминесценцией двух ионов: иттербия и неодима. Их высокая термическая стабильность позволила получить люминесцентные термометры с рабочим диапазоном  $35\text{-}250\ ^\circ\text{C}$  для 10 циклов измерений (**Error! Reference source not found.1**) и чувствительностью до  $3\% \text{K}^{-1}$ .

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 20-73-10053).

## Особенности синтеза моно-алкинильных комплексов Pt(II), несущих заряженную фосфониевую группу на периферии лигандного окружения

Падерина А.В., Грачёва Е.В.

Аспирант, 4 год обучения

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [a.paderina@spbu.ru](mailto:a.paderina@spbu.ru)

Моно-алкинильные комплексы платины(II) на основе тридентатных лигандов, таких как 2,2':6',2''-терпиридин, 6-фенил-2,2'-бипиридин и 2,6-дифенилпиридин, привлекают широкий интерес научного сообщества благодаря своим люминесцентным свойствам. Они находят применение в различных областях от химического сенсинга до создания электролюминесцентных устройств [1].

В рамках настоящей работы были синтезированы три серии моно-алкинилфосфониевых комплексов платины(II) с дополнительными тридентатными лигандами, упомянутыми выше. Согласно имеющейся у нас информации, это первые описанные в литературе комплексы подобного строения, несущие заряженный фрагмент на периферии лигандного окружения. Очевидно, что такие фрагменты влияют на общий заряд комплекса, что приводит к расхождению в методиках синтеза с литературными и необходимости их оптимизации.

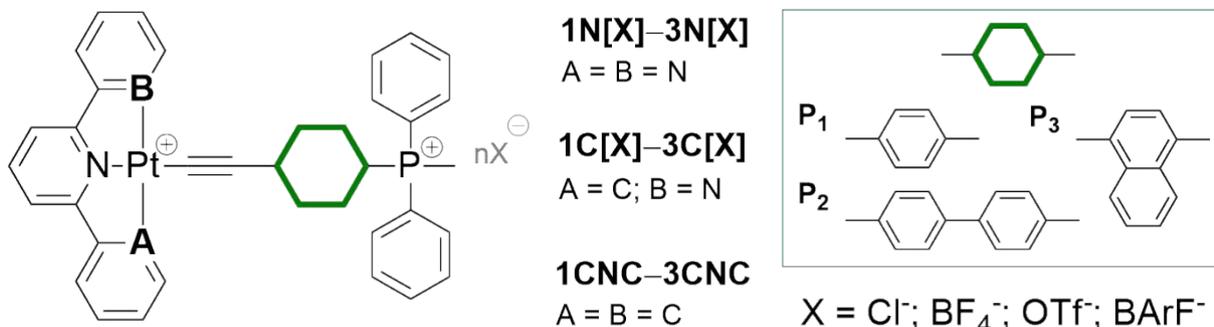


Схема 1. Структурные формулы рассматриваемых соединений

Данная работа описывает особенности синтеза трёх серий моно-алкинильных комплексов платины(II) на основе алкинилфосфониевых и дополнительных тридентатных лигандов, а также реакции замещения противоионов. Рассмотрены различные варианты реакций метатезиса противоионов и выбрана наилучшая стратегия в каждой серии.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгено-дифракционные методы исследования».

### Литература

1. Haque A. et al. Cyclometallated tridentate platinum(II) arylacetylide complexes: old wine in new bottles // Chem. Soc. Rev., 2019. Vol. 48. P. 5547.



## Синтез, локальная и протяженная структура четверных оуэнситов с медью и железом

**Полевик А.О.**

*Аспирант, 2 год обучения*

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

*E-mail: [a.o.polevik@mail.ru](mailto:a.o.polevik@mail.ru)*

Актуальной задачей является поиск новых термоэлектрических материалов, не содержащих в своём составе дорогих и токсичных элементов. Одним из классов таких соединений являются синтетические аналоги медь-сульфидных минералов, содержащие в своём составе атомы тяжелых элементов [1]. Сочетание в структуре электропроводящего каркаса из тетраэдров  $\text{CuS}_4$  и крупных колеблющихся атомов, которые способствуют рассеянию тепла, может привести к высоким значениям термоэлектрической добротности [2]. Таким требованиям отвечают твердые растворы на основе минерала оуэнсита  $(\text{Ba,Pb})_6(\text{Cu,Fe,Co,Ni})_{25}\text{S}_{27}$ , поэтому актуальной задачей является изучение особенностей их локальной и протяженной структуры с целью выявления взаимосвязи с термоэлектрическими свойствами.

Нами разработана методика синтеза как поликристаллических образцов четверных оуэнситов составов  $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$  ( $x = 8 - 25$ ), так и монокристаллов. По результатам рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа порошков установлена область гомогенности твёрдых растворов. Рентгеноструктурный анализ как порошков, так и монокристаллов показал, что в оуэнситах всех составов в октаэдрической позиции находится только железо, а в тетраэдрической позиции смешиваются медь и железо. При этом по данным РСА в структуре оуэнситов нет вакансий, тогда как ЛРСА основной фазы в образцах с высоким содержанием железа ( $x = 20 - 25$ ) указывает на небольшой дефицит атомов железа ( $\approx 1-2$  ат. на ф.е.).

Для серии однофазных образцов составов  $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$  ( $x = 9 - 17$ ) были записаны  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровские спектры при комнатной температуре. На основании кристаллографических данных была предложена модель, позволившая описать все полученные спектры. Анализ зависимостей сверхтонких параметров подтверждает понижение средней степени окисления железа и уменьшение степени искажения тетраэдров при увеличении содержания железа.

*Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ, грант № 075-15-2021-1353.*

### Литература

1. Powell A. J. Powell A. V. Recent developments in Earth-abundant copper-sulfide thermoelectric materials // Appl. Phys. 2019. V. 126. Is. 10. P. 100901-1 – 100901-20
2. Sales B. C., Mandrus D., Williams R. K. Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials // Science. 1996. V. 272. Is. 5266. P. 1325-1328.





## Система распознавания алифатических спиртов на основе фотокатализа на гибридных нанокompозитах с переносом заряда

**Скрыпник М.Ю.**

*Аспирант, 1 год обучения*

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

*Химический факультет, Москва, Россия*

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

Распознавание органических молекул в газовой фазе с помощью компактных и дешевых устройств является важной задачей в современных технологиях. Живые организмы решают эту задачу с помощью биохимических реакций на обонятельных рецепторах, обеспечивающих беспрецедентную селективность, что обуславливает распознавание запахов [1]. В технике эта задача решается с помощью полупроводниковых газовых сенсоров на основе оксидов металлов. Однако реакция окисления органических молекул хемосорбированным кислородом, лежащая в основе их работы, требует высоких температур и, самое главное, имеет низкую селективность, фундаментально ограничивая использование газовых сенсоров. В настоящей работе предложена новая концепция работы газового сенсора с использованием фотокатализа на квантовых точках (КТ) [2] с переносом фотовозбужденных электронов в транспортную матрицу оксидного полупроводника, имитирующую обонятельные рецепторы.

В данной работе изучены гибридные нанокompозиты на основе КТ CdSe с органическими лигандами и нанодисперсных порошков ZnO и SnO<sub>2</sub>. В качестве модельной реакции выбрано фотоокисление алифатических спиртов без участия кислорода, окислителя и нагрева, которые обычно используются в реакции окисления хемосорбированным кислородом в традиционных газовых сенсорах.

КТ CdSe синтезированы с использованием коллоидного метода с тщательным контролем размеров с помощью оптической спектроскопии. Нативные лиганды длинноцепочечной олеиновой кислоты на поверхности КТ были обменены на ряд короткоцепочечных молекул, содержащих сульфгидридную группу для связывания с поверхностью КТ CdSe и карбоксильную группу для связывания с поверхностью оксида металла. Фотокатализатор получен путем иммобилизации и химического связывания КТ на поверхности матрицы ультрадисперсного оксида металла. Фотохимические реакции, происходящие на поверхности системы, детектировались путем контроля сопротивления оксидной матрицы. Проведено исследование взаимодействия поверхности фотокатализатора с газовой фазой на примере метанола и этанола. Для контроля электрического сопротивления изготовлены прототипы устройств путем нанесения фотокатализатора на микроэлектронный чип. Образцы ZnO и SnO<sub>2</sub>, модифицированные КТ, имеют меньшее базовое сопротивление, что обусловлено переходом электронов из КТ в матрицу оксида. При введении 100-1000 ppm паров анализируемого спирта наблюдается большая амплитуда увеличения сопротивления по сравнению с инертной атмосферой, что определяется взаимодействием фотовозбужденной дырки с молекулами спирта. Также исследована концентрационная зависимость на разные соотношения метанола. Изучена зависимость сенсорного отклика от расстояния КТ – матрица оксида металла путем изменения длины цепи органического лиганда, также исследовано влияние координации лигандов (карбоксилатное и тиолатное), доказан процесс фотоокисления спиртов фотокатализаторами с детальным анализом продуктов фотокатализа с помощью ИК-, DRIFT- и ЯМР-спектроскопии.

### Литература

1. Bushdid C. et al. Humans can discriminate more than 1 trillion olfactory stimuli. // Science. 2014. Vol. 343. №. 6177. P. 1370-1372.
2. Yuan Y. et al. Quantum dot photocatalysts for organic transformations // J. Phys. Chem. Lett. 2021. Vol. 12. №. 30. P. 7180-7193.





**Слоистые халькогениды со структурой  $Mg_2Al_2Se_5$ : исследование микроструктуры**  
**Черноухов И.В.<sup>1,2</sup>, Верченко В.Ю.<sup>2</sup>, Богач А.В.<sup>3</sup>, Чередниченко К.А.<sup>4</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*

<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)*

Класс слоистых халькогенидов активно изучают с точки зрения химического разнообразия и с целью возможной практической реализации устройств, например, для спинтроники. Встречаются как теоретические работы для расчета тонких электронных эффектов, так и исследования с практической реализацией пленок или композитов с интересными магнитными или полупроводниковыми свойствами, например, с эффектом туннельного магнетосопротивления. Актуальной является проблема не только поиска новых соединений в данном классе, но и эксфолиация их в двумерные материалы. В данной работе исследовались слоистые халькогениды  $Mn^{+2}$  со структурой  $Mg_2Al_2Se_5$ . Каркас данной структуры можно описать как плотнейшую упаковку слоев селена с чередованием слоев по типу *ABCBC*, между которыми либо заселены катионами тетраэдрические и октаэдрические пустоты, либо образуется ван-дер-ваальсова щель.

В качестве изучаемых объектов были выбраны следующие соединения:  $Mn_2Ga_2S_5$ , и  $Mn_2Al_2Se_5$ . Для выбранных веществ был произведен синтез, подтвержден химический состав, исследована химическая стабильность в воздушной среде и уточнена кристаллическая структура по данным рентгеновской дифракции. В обеих структурах катионы  $Mn^{+2}$  преимущественно занимают октаэдрические пустоты, а  $Ga^{+3}$  – тетраэдрические. Соединение  $Mn_2Ga_2S_5$  стабильно при обычном атмосферном воздухе в течение недели, в то время как  $Mn_2Al_2Se_5$  подвергается гидролизу. Кроме того, для соединения  $Mn_2Ga_2S_5$  был выполнен успешный рост объемных кристаллов методом химического транспорта через газовую фазу, измерены магнитные свойства для поликристаллической фазы и монокристаллов, а также исследована микроструктура с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. На кривых магнитной восприимчивости наблюдается антиферромагнитный переход при  $T = 13$  К, однако на полевых зависимостях наблюдается гистерезис при температуре 2 К. На изображениях ПЭМ ВР присутствуют плоские фрагменты и наносвёртки, полученные эксфолиацией ультразвуком в неполярном растворителе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 21-73-10019.*



**Новые структуры срастания в тройной системе La-Co-Al****Чернышев И.В.<sup>1</sup>, Нестеренко С.Н.<sup>2</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, РоссияE-mail: [il86.chernyshev@gmail.com](mailto:il86.chernyshev@gmail.com)

Магнитные, структурные и водород-аккамулирующие свойства интерметаллидов на основе редкоземельных металлов  $R_6Fe_{13-x}M_{1+x}$  ( $R = PЗЭ$ ,  $M = Cu, Pb, Zn, Cd, Hg, Si, Ge, Al, Ga, Sn, Au, Ag, Pd$ ), кристаллизующихся в структурном типе  $La_6Co_{11}Ga_3$  или в его упорядоченном варианте  $Nd_6Fe_{13}Si$ , интенсивно изучались в последние десятилетия главным образом из-за их присутствия в качестве примесных фаз в постоянных магнитах Nd-Fe-B для повышения коэрцитивной силы. Для соединений с  $M = Al$  была определена протяженная область гомогенности  $1,4 < x < 4$ . Хотя подавляющее большинство исследованных соединений являются интерметаллидами с высоким содержанием железа, установлено, что другие переходные элементы также кристаллизуются с типом  $La_6Co_{11}Ga_3$ :  $La_6Co_{13}M$  ( $M = In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Ge$ ) и  $La_6Mn_{10}Al_4$ .

Фазовые равновесия в системе La-Co-Al при 500 и 700°C были изучены в 1996 году [1], и до начала нашей работы были известны только два тройных соединения -  $LaCoAl_4$  и  $LaCo_2Al_8$ . Первые серии синтеза в области с относительно высоким содержания Co (30-50 ат %) позволили получить и определить структуры двух соединений -  $La_4Co_3Al_3$  и  $La_4Co_5Al_2$ .

В настоящей работе мы синтезировали и структурно описали три новых тройных соединения с высоким содержанием кобальта. Кристаллические структуры интерметаллидов были установлены по данным рентгеновской дифракции на монокристаллах (CAD4, AgK $\alpha$ ,  $\theta/\omega$  сканирование). Основные характеристики и параметры уточнения структур приведены в таблице 1.

Таблица 1. Кристаллографические параметры и результаты уточнения структур

Соединение	Пр. гр.	Параметры ячейки, Å	Объем ячейки, Å <sup>3</sup>	Рефлексы/параметры	R <sub>F</sub> , R <sub>w</sub>	Goof
$La_3Co_5Al_2$	<i>I4/mcm</i>	8.1959(8) 23.082(7)	1550.5(6)	962/35	0.0378, 0.0928	1.064
$La_6Co_7Al_7$	<i>I4/mcm</i>	8.2426(13) 23.768(10)	1614.8(8)	647/34	0.0317, 0.0807	1.079
$La_4Co_{9+x}Al_{4-x}$	<i>P4/mbm</i>	8.2060(13) 8.989(2)	605.3(2)	501/31	0.0254, 0.0525	1.031

Соединения  $La_3Co_5Al_2$  и  $La_6Co_7Al_7$  оба имеют структуру типа  $La_6Co_{11}Ga_3$ , а их стехиометрия определяется различным заполнением двух независимых кристаллографических позиций Co -  $16l_2$  и  $16k$ . Соединения не образуют области гомогенности. Структурно родственное соединение -  $La_4Co_{9+x}Al_{4-x}$  ( $x = 0,6$ ) - кристаллизуется в своем собственном структурном типе.

Новые соединения  $La_3Co_5Al_2$  и  $La_6Co_7Al_7$  являются линейными структурами срастания слоев типа  $YNi_9In_2$ ,  $U_3Si_2$  и  $CuAl_2$  вдоль направления *c*. Соединение  $La_4Co_{9+x}Al_{4-x}$  - в свою очередь - слоев типа  $YNi_9In_2$  и  $U_3Si_2$ .

**Литература**

1. Guo Y., Liang J., Tang W., Zhao Y., Rao G. Subsolidus phase relations of the ternary La-Co-Al system // J. Alloy. Compd. 1996. Vol. 239. P. 83–87.





## Влияние концентрации цитрат-иона на состав и структуру гексацианоферрата меди, полученного методом медленного соосаждения

Четвертных Ю.А., Ананченко Б.А., Болдырев Д.В.

Аспирант, 1 год обучения

Вятский государственный университет, Киров, Россия

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

Гексацианометаллаты переходных металлов активно исследуются в качестве электродных материалов в технологии натриевых-, калиевых аккумуляторов. Гексацианоферраты (НСФ), как правило, характеризуются высоким уровнем дефектов по ферроцианид-иону. Снижение уровня вакансий позволит повысить удельную емкость материалов при сохранении высокой кинетики электродных реакций.

Структура гексацианоферрата меди ( $\text{CuНСФ}$ ) может быть описана формулой  $\text{M}_2\text{xCu}_{2-x}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , где  $\text{M}$  –  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ . Вопрос образования вакансий остается относительно мало изученным.  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , теоретически может содержать до 50 % вакансий ( $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.5}$ ), однако за счет интеркаляции  $\text{Cu}^{2+}$  в полости каркаса (позиция  $8c$ ,  $\text{Fm}\bar{3}m$ ), происходит частичное уменьшение концентрации вакансий. При синтезе  $\text{CuНСФ}$  наряду с  $\text{Cu}^{2+}$  возможна соинтеркаляция  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  в полости структурного каркаса. При получении фаз с предельным содержанием ионов  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  ( $\text{Cu}/\text{Fe} = 1$ ), могут быть получены материалы с минимальным количеством дефектов структуры.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния концентрации цитрат-иона и природы соинтеркалированного иона ( $\text{K}^+/\text{Na}^+$ ) на состав, структуру, размерность и дефектность гексацианоферрата меди, полученного методом медленного соосаждения.

Образцы  $\text{K}_x\text{CuНСФ}$  (или  $\text{Na}_x\text{CuНСФ}$ ) получены методом медленного вливания 0,01 М  $\text{CuCl}_2$  в присутствии цитрата калия (натрия) трех концентраций (20, 100, 300 мМ) в раствор 0,017 М  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (или  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ). Кроме того, фазы  $\text{K}_x\text{CuНСФ}$  и  $\text{Na}_x\text{CuНСФ}$  синтезированы методом локального роста. К кристаллам  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  приливали 5-кратный мольный избыток 0,6 М  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (или  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ). Синтезированные образцы выделяли вакуумным фильтрованием, промывая 50% раствором этанола.

Элементный состав образцов определяли методом электронно-зондового микроанализа, анализ размеров частиц проводили методом просвечивающей электронной микроскопии, проведен рентгенофазовый анализ образцов.

При увеличении концентрации цитрат-иона (20, 100, 300 мМ) наблюдается увеличение содержания  $\text{K}^+$  в образцах  $\text{K}_x\text{CuНСФ}$ . Соотношение  $\text{Cu}/\text{Fe}$  уменьшается: 1.33, 1.20, 0.99, соответственно, а размер образующихся кристаллов увеличивается:  $14.32 \pm 3.88$ ;  $67.78 \pm 25.56$ ;  $153.10 \pm 77.56$  нм, соответственно.

На рентгенограммах  $\text{K}_x\text{CuНСФ}$  при увеличении содержания цитрат-иона наблюдается тенденция к понижению симметрии кристалла от  $\text{Fm}\bar{3}m$  к  $\text{P}\bar{1}$ . Вероятно, высокий уровень вакансий НСФ-иона предотвращает сильное искажение структуры, вызванное явлением Яна-Теллера, вследствие наличия  $\text{Cu}^{2+}$  в высокоспиновой позиции ( $\text{Cu}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}$ ). Стоит отметить, что фаза  $\text{K}_x\text{CuНСФ}$  ( $\text{Cu}/\text{Fe} = 1$ ), полученная методом локального роста, также кристаллизуется в структуре  $\text{P}\bar{1}$ .

$\text{Na}_x\text{CuНСФ}$  (300 мМ) по сравнению с  $\text{K}_x\text{CuНСФ}$  (300 мМ) содержит повышенную концентрацию  $\text{Cu}^{2+}$ , соответственно,  $\text{Cu}/\text{Fe} = 1.63$ ;  $\text{Cu}/\text{Fe} = 0.99$ , что, по видимости, связано с различной способностью  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  встраиваться в растущий кристалл.

Методом локального синтеза получена фаза  $\text{Na}_x\text{CuНСФ}$  ( $\text{Cu}/\text{Fe} = 1.11$ ), имеющая пониженную симметрию, вероятно, структура может быть описана в моноклинной или ромбоэдрической сингонии.

Увеличение содержания цитрат-иона приводит к увеличению размеров частиц и уменьшению дефектности материала, однако приводит к снижению симметрии кристалла. Ионы  $\text{Na}^+$  по сравнению с  $\text{K}^+$  имеют меньшую склонность к встраиванию в пустоты каркаса в процессе роста кристалла при соинтеркаляции с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Особенности кристаллического строения твердого раствора  $Zr_{4+x}Fe_4Ge_{7-2x}$  ( $x = 0-0.5$ )****Шуев Н.В.***Аспирант, 3 год обучения**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 представляют собой неорганические вещества, образующиеся в результате химической связи двух или более элементов-металлов или металлоидов, образующих совершенно новую структуру, отличную от структур металлов-компонентов. В отличие от традиционных сплавов, интерметаллические соединения обладают четким упорядоченным расположением атомов с четко определенной стехиометрией. Они часто демонстрируют уникальные физические, химические и механические свойства, которые могут включать особые электронные или магнитные свойства, высокотемпературную стабильность, исключительную твердость, память формы и т. п. Среди них особый интерес представляют тройные системы R-T-E, где R и T — два разных переходных металла с собственной подструктурой, а E — металлоид. Исходя из многообразия интерметаллических структур германидов железа, большого обилия полиэдров на их основе, приводящих в совокупности с конкуренцией магнитных взаимодействий к обширному спектру физических свойств [1], нами в ходе работы в качестве T и E элемента были выбраны железо и германий, а в качестве элемента R — металлы триады 4 группы. Одними из малоизученных семейств интерметаллидов в этой системе являются  $R_4Fe_4Ge_7$  (R — металл 4 группы) структурного типа  $Zr_4Co_4Ge_7$  [2]. В частности, отсутствуют достоверные данные о кристаллической структуре и физических свойствах для данных соединений.

В настоящей работе нами были проведены попытки синтеза монокристаллов  $Zr_4Fe_4Ge_7$  с использованием избытка олова в качестве флюса. Исходные элементы с соотношением Zr:Fe:Ge:Sn = 1:1:3:35 помещали в алундовый тигель и вакуумировали в кварцевой ампуле с последующим синтезом в резистивной программируемой печи. В результате чего были получены прямоугольные вытянутые кристаллы. Рентгеноспектральный микроанализ полученных образцов в совокупности с рентгенофазовым анализом порошка из перетертых кристаллов показал, что полученные кристаллы близки по химическому составу и строению к  $Zr_4Fe_4Ge_7$ . Проведенный нами рентгеноструктурный анализ при этом указывает на значимые отличия в строении и составе полученного соединения от литературных данных, а уточненный соответствует формуле  $Zr_{4.5}Fe_4Ge_6$ . В структуре  $Zr_{4.5}Fe_4Ge_6$  происходит замещение определенных гантелей из атомов германия на атом циркония, что приводит к понижению симметрии от тетрагональной  $I4/mmm$  в  $Zr_4Fe_4Ge_7$  к орторомбической  $Immm$ . Анализ полученных с помощью дуговой плавки поликристаллических образцов указывает также на наличие непрерывной области твердого раствора  $Zr_{4+x}Fe_4Ge_{7-2x}$  между  $Zr_4Fe_4Ge_7$  и  $Zr_{4.5}Fe_4Ge_6$ , в котором происходит постепенное замещение гантелей Ge<sub>2</sub> на атом Zr. Особенности кристаллического строения полученного твердого раствора и структурных превращений на разрезе  $Zr_4Fe_4Ge_7$ - $Zr_{4.5}Fe_4Ge_6$  будут подробно обсуждены в докладе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22-13-00006.*

**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. Jeitschko W., Jordan A.G., Beck P.A. V and E Phases in Ternary Systems with Transition Metals and Silicon or Germanium // Trans. Metall. Soc. AIME. 1969. Vol. 245. P. 335-339.



**Реакционная способность и сенсорные свойства нанокompозитов для газовых сенсоров SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> при детектировании бензола****Эшмаков Р.С., Шерстобитов А.В.***Аспирант, 2 год обучения**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [rodion.eshmakov@chemistry.msu.ru](mailto:rodion.eshmakov@chemistry.msu.ru)*

Определение токсичных летучих органических соединений (ЛОС), к которым относится канцерогенный токсикант бензол, в воздухе в концентрациях в единицы м.д. и менее является важной прикладной задачей, одним из возможных решений которой является использование датчиков на основе полупроводниковых газовых сенсоров. В качестве чувствительного материала в устройствах этого типа широко используют диоксид олова, который, однако, обладает недостаточной чувствительностью и селективностью. В многочисленных предыдущих исследованиях показано, что химическая модификация диоксида олова каталитическими оксидами позволяет улучшить эксплуатационные качества SnO<sub>2</sub>. Перспективным является синтез и исследование нанокompозитов на основе SnO<sub>2</sub>, модифицированного оксидами марганца(III) или (IV), поскольку их активность в реакции окисления бензола хорошо известна.

В данной работе нанокompозиты SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> синтезировали пропиткой нанокристаллического SnO<sub>2</sub>, полученного по методу золь-гель, раствором ацетилацетоната марганца(III) (Mn(acac)<sub>3</sub>) с последующим отжигом на воздухе в течение 24 ч при 600°C. Содержание марганца [Mn]/[Mn+Sn] по приготовлению в материалах фиксировали от 0,1 до 1,5 ат. %. Контроль содержания Mn методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) показал соответствие найденной концентрации расчетной. Фазовый состав материалов характеризовали методами рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции.

Изотермы адсорбции-десорбции SnO<sub>2</sub> и нанокompозитов SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> принадлежат к IV типу, соответствующему полимолекулярной адсорбции на пористом адсорбенте, причем удельная площадь поверхности по методу БЭТ снижается с 28 до 25,5 м<sup>2</sup>/г с увеличением содержания Mn с 0 до 1,5 ат. %, а размеры пор материала увеличиваются.

Исследование сенсорных свойств нанокompозитов SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> по отношению к бензолу (0.1-2 м.д.) показало, что модификация диоксида олова оксидами марганца приводит к повышению сенсорного отклика до 2 раз в случае материалов с содержанием марганца 0.1-0.5 ат. %, в то время как материалы с содержанием марганца 1-1,5 ат. % имеют меньшее преимущество перед SnO<sub>2</sub>. Температура максимального сенсорного сигнала составляет ~380°C.

*In-situ* DRIFTS исследование взаимодействия SnO<sub>2</sub> и материалов SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> с бензолом при температурах в диапазоне 25-500°C продемонстрировало, что реакция окисления бензола происходит посредством образования фенолятных производных на первой стадии, далее окисляющихся до хинонов, расщепляющихся с образованием координированных малеат- и ацетат-ионов, в дальнейшем окисляющихся до углекислого газа и воды, причем с увеличением содержания марганца в материале сигнал наиболее восстановленных интермедиатов (хинонов и фенолятов) снижается при прочих равных.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-13-00111.*





## Кислородная нестехиометрия, электрофизические свойства и термическое расширение кобальтитов празеодима-бария

Яговитин Р.Е.

Аспирант, 2 год обучения

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, институт естественных наук и математик, Екатеринбург, Россия

E-mail: [roman.iagovitin@urfu.ru](mailto:roman.iagovitin@urfu.ru)

Кобальтиты редкоземельных и щелочноземельных металлов являются объектами многочисленных исследований, что обусловлено их выдающимися электрофизическими свойствами. Указанные соединения могут быть использованы для создания катодов твердооксидных топливных элементов, кислородпроницаемых мембран и других элементов электрохимических устройств. Настоящая работа посвящена получению кобальтитов празеодима-бария состава  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  и изучению их физико-химических свойств.

Сложные оксиды были получены методом классического твердофазного синтеза. Аттестация продуктов синтеза проводилась методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Equinox 3000, Inel, Франция). Изучение кислородной нестехиометрии оксидов проводилось методом термогравиметрического анализа (термовесы STA 409 PC Luxx, Netzsch GmbH, Германия). Характер термического расширения кобальтитов празеодима-бария был изучен методом дилатометрии (дилатометр DIL 402 C, Netzsch, Германия). Электрофизические свойства синтезированных оксидов были изучены с использованием самодельных электрохимических ячеек.

В результате проведенных исследований было выяснено, что однофазные кобальтиты празеодима-бария можно получить на воздухе при 1200 °С, при этом содержание бария в оксиде не должно превышать 1/3. При  $x > 1/3$  образуется смесь двойного перовскита  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и кобальтита  $\text{Pr}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_{3-\delta}$ . При  $0 \leq x \leq 1/3$  все полученные оксиды являются изоструктурными соединениями и имеют пространственную группу  $Pbnm$ .

Было показано, что при увеличении содержания бария в оксиде происходит монотонное уменьшение температуры начала кислородного обмена между оксидом и атмосферой. Для оксида состава  $\text{Pr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  была построена равновесная  $\delta - p\text{O}_2 - T$  диаграмма. Для описания полученной диаграммы была предложена модель дефектной структуры сложного оксида, которая базируется на квазихимической реакции выделения кислорода из решетки оксида и реакции диспропорционирования атомов  $\text{Co}^{3+}$ . В результате верификации модели были определены изменения энтальпии и энтропии для указанных квазихимических реакций.

Характер термического расширения кобальтитов празеодима-бария в интервале 50 – 1000 °С во многом определяется содержанием бария в сложном оксиде. Так, при  $x < 0.1$  при температурах  $100 \text{ °С} < T < 400 \text{ °С}$  наблюдаются спиновые переходы атомов  $\text{Co}^{3+}$ , приводящие к увеличению коэффициента термического расширения в указанной температурной области. При дальнейшем увеличении содержания бария в оксиде влияние спиновых переходов на расширение образцов ослабевает, но в то же время увеличивается влияние химического расширения. Последнее монотонно растет с увеличением содержания бария в оксиде.

По результатам изучения электрофизических свойств для полученных образцов были построены температурные зависимости общей электропроводности и коэффициента Зеебека на воздухе в интервале 50 – 1000 °С. При комнатной температуре увеличение содержания бария в оксиде приводит к существенному увеличению электропроводности. Для составов с  $x \leq 0.1$  отмеченные выше спиновые переходы атомов  $\text{Co}^{3+}$  приводят к тому, что температурная зависимость энергии активации электропроводности носит экстремальный характер. В целом, было отмечено уменьшение энергии активации электропроводности с ростом содержания бария в оксиде. Было показано, что доминирующими носителями заряда в изученных оксидах являются электронные дырки.





## Identifying selectively antimicrobial metal and metal-oxide nanoparticles for targeted eradication of pathogenic bacteria

**Jyakhwo S.**

2<sup>nd</sup> year PhD student

ITMO University, Saint Petersburg, Russian Federation

E-mail: [jyakhwo@scamt-itmo.ru](mailto:jyakhwo@scamt-itmo.ru)

Microbial infections caused by bacteria, viruses, or fungi pose significant health risks, with antibiotics being the primary treatment. However, their non-selective nature and overuse contribute to antibiotic resistance [1]. Inorganic nanoparticles (NPs) offer a promising alternative due to their ability to combat infections by disrupting bacterial metabolism, damaging cell membranes, and inhibiting biofilm formation [2]. At the same time, size, shape, roughness, surface charge, and other specific properties of NPs facilitate varied interactions with bacteria compared to antibiotics which have a specific mechanism of action. This diversity in mechanisms of action of NPs poses challenges in developing a generalized theory to predict the antimicrobial effects across various bacterial strains [3]. The need becomes more pronounced when considering selectively toxic nanoparticles tailored to exert antimicrobial activity exclusively against pathogenic bacteria. These challenges spur investigations into developing theoretical models based on a data-driven approach, allowing correlation among poorly formalized parameters. Although machine learning has been used for predicting antimicrobial activity of NPs, overall, to our knowledge, no study has evaluated its capability to discover selectively antimicrobial NPs.

Our approach involved compiling comprehensive databases to characterize nanoparticles and their antibacterial activity. We trained CatBoost regressor model on unique datasets consisting of 489 samples for minimal concentration prediction. The ML model achieved a mean cross-validation  $R^2$  score of 0.82 with RMSE of 0.46 respectively. Subsequently, we combined ML with genetic algorithm (GA), a screening platform that enables high-throughput identification of NPs with selective antimicrobial activity. With this platform we for the first time identified CuO NPs exhibiting selective antimicrobial against pathogenic *Staphylococcus aureus*. CuO NP with key parameters including NP synthesis with green methods, nanorods in shape, average NP size of 30 nm, and reaction time of 2 hours showed a minimal bactericidal concentration (MBC) of 62.52  $\mu\text{g/ml}$  against *Staphylococcus aureus* whereas it achieved MBC of 455.37  $\mu\text{g/ml}$  for non-pathogenic *Bacillus subtilis*. Hence, the selectively antimicrobial CuO NP demonstrated higher toxicity against pathogenic *Staphylococcus aureus* compared to non-pathogenic *Bacillus subtilis*, with a concentration difference of 392.85  $\mu\text{g/ml}$ . The antimicrobial selectivity of NPs is attributed to a complex interaction between the NPs and diverse microbial strains. The findings of this study present a novel and promising methodology for identifying selectively antimicrobial NPs capable of eradicating pathogenic bacteria without harming non-pathogenic ones.

### References

1. Dadgostar, P. Antimicrobial Resistance: Implications and Costs// Infect Drug Resist. 2019. Vol. 12. P. 3903.
2. Hetta HF, Ramadan YN, Al-Harbi AI, A. Ahmed E, Battah B, Abd Ellah NH, Zanetti S, Donadu MG. Nanotechnology as a Promising Approach to Combat Multidrug Resistant Bacteria: A Comprehensive Review and Future Perspectives// Biomedicines. 2023. Vol 11(2). P. 413.
3. Amaro F, Morón Á, Díaz S, Martín-González A, Gutiérrez JC. Metallic Nanoparticles-Friends or Foes in the Battle against Antibiotic-Resistant Bacteria?// Microorganisms. 2021. Vol.9(2). P. 364.





## 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.*

Сазонов Пётр Кириллович, *к.х.н., доц.*

Левицкий Олег Александрович, *к.х.н., доц.*

Латышев Геннадий Владимирович, *к.х.н., в.н.с.*

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.*

Шульга Дмитрий Александрович, *к.х.н., с.н.с.*

Абель Антон Сергеевич, *к.х.н., асс.*

Писарев Сергей Анатольевич, *н.с.*





**Адресная доставка конъюгатов на основе сиднониминов и хелатирующих агентов с помощью лигандов простатического специфического мембранного антигена**

**Агафонов А.С., Зык Н.Ю.**

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*E-mail: [aleksandr.agafonov@chemistry.msu.ru](mailto:aleksandr.agafonov@chemistry.msu.ru)*

Вторая по распространённости причина смерти от рака среди мужчин, после рака лёгких – рак предстательной железы (РПЖ). Поэтому поиск и разработка методов лечения РПЖ является перспективным направлением для исследовательской деятельности. Гиперэкспрессия простатического специфического мембранного антигена (ПСМА) в клетках РПЖ позволяет использовать лиганды ПСМА на основе мочевины DCL (N-[N-[(S)-1,3-дикарбоксипропил]карбонил]-(S)-L-лизина) для таргетной доставки их терапевтических/диагностических конъюгатов в клетки РПЖ [1].

Одним из способов лечения и диагностики рака является использование радиофармпрепаратов. Особый интерес вызывают два изотопа рения:  $^{186}\text{Re}$  и  $^{188}\text{Re}$ , так как в отличие от  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , широко используемого в радионуклидной диагностике, обладают терапевтическим эффектом. Однако, классические циклические хелатирующие агенты (например, DOTA) не могут использоваться для связывания этих перспективных радионуклидов, вместо них используются нециклические хелаторы. В качестве хелатирующего агента для создания адресно направленных на ПСМА конъюгатов на основе мочевины была выбрана тридентатная короткая ловушка на основе L-пропаргилглицина.

Также была получена серия новых конъюгатов на основе модифицированных сиднониминов, используемых в терапии рака за счёт высвобождения в организме NO-радикала, являющегося активной формой кислорода (АФК), вызывающей апоптоз клеток за счёт устойчивой активации ингибитора клеточного цикла, старение за счёт повреждения макромолекул (липидов, РНК, ДНК, белков).

В работе будет рассмотрен синтез серии конъюгатов на основе сиднониминов и оптимизация получения хелатирующего  $^{99\text{m}}\text{Tc}/^{186/188}\text{Re}$  конъюгата на основе L-пропаргилглицина. Выделенная серия конъюгатов готова к исследованиям *in vitro*, а хелатирующий конъюгат – к хелатированию нуклидов.

#### **Литература**

1. A. E. Machulkin, R. R. Shafikov, A. A. Uspenskaya et al. Synthesis and biological evaluation of psma ligands with aromatic residues and fluorescent conjugates based on them // J. Med. Chem. 2021. Vol. 64, no. 8. P. 4532–4552.



## Функционально-замещенные субфталоцианины бора – перспективные фотосенсибилизаторы и флуорофоры

Агранат А.С.

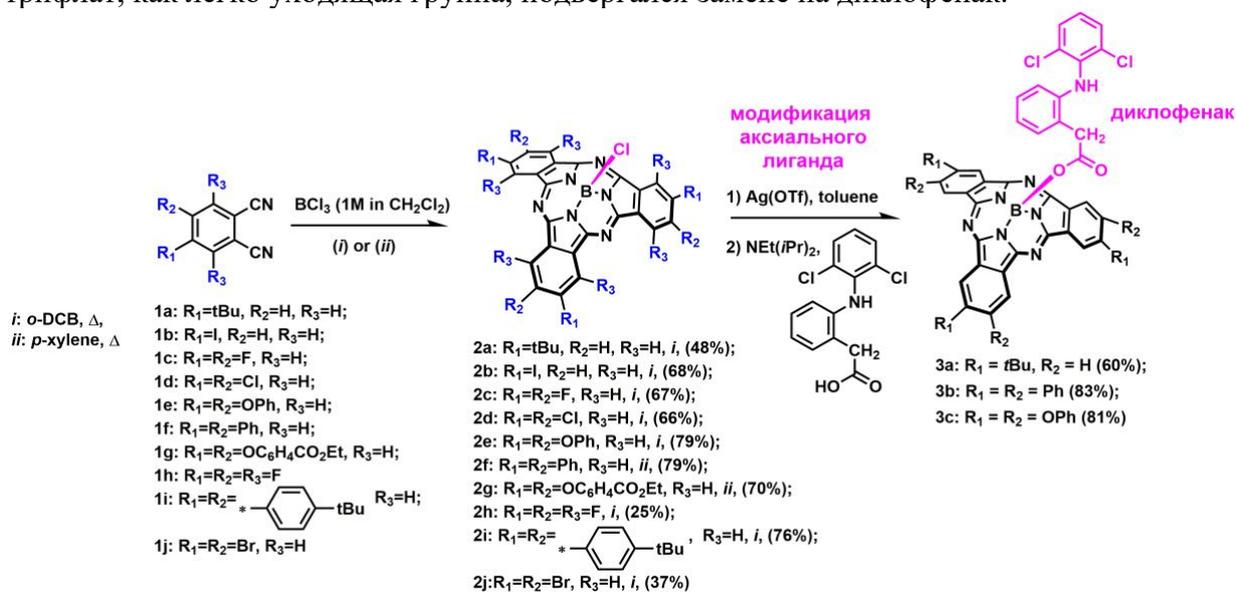
Студент, 6 курс специалитета

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

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

Субфталоцианины - трипиррольные комплексы бора, обладающие яркой флуоресценцией и способностью к генерации активных форм кислорода. Ранее данные молекулы рассматривались преимущественно как перспективные материалы для сенсоров и фотовольтаики. Фотодинамическая активность и возможность использования для флуоресцентной визуализации практически не изучена. Целью данной работы являлось получение субфталоцианинов бора, замещенных различными группами по периферии макрокольца, изучение взаимосвязей строение-фотодинамическая активность. Кроме того, проведена функционализация аксиального положения субфталоцианина за счет введения молекулы диклофенака, обладающего собственной мишенью действия на раковые клетки и способствующего подавлению пролиферации.

Сборка субфталоцианинового макрокольца осуществлялась темплатным методом в присутствии  $\text{BCl}_3$  с использованием высококипящих растворителей. Функциональные группы вводились на стадии получения исходных нитрилов. Арил и арилокси-фталонитрилы получали из 4,5-дихлорфталонитрила с использованием реакций Сузуки и нуклеофильного замещения соответственно. Аксиальный заместитель вводился через промежуточную стадию образования трифлат-замещенного субфталоцианина. Далее трифлат, как легко уходящая группа, подвергался замене на диклофенак.



Измерены выходы генерации  $^1\text{O}_2$  по интенсивности фосфоресценции  $^1\text{O}_2$  в ближней ИК области. Показано, что целевые субфталоцианины обладают высокой эффективностью генерации  $^1\text{O}_2$   $\Phi_{\Delta} = 0.47 \div 0.85$ . Для большинства субфталоцианинов наблюдались высокие выходы флуоресценции ( $\Phi_f = 0.13 \div 0.50$ ). Среди периферически-замещенных субфталоцианинов лучшую фотодинамическую активность *in vitro* проявляет *трет*-бутил замещенный комплекс. Введение аксиального заместителя – диклофенака позволило улучшить этот показатель и добиться значения  $\text{IC}_{50} = 0.4$  мкМ, что превышает данный показатель для проходящего клинические испытания Бенгальского розового ( $\text{IC}_{50} = 1.9$  мкМ). При этом темновая цитотоксичность достаточно низкая ( $\text{IC}_{50} > 30$  мкМ). С использованием конфокальной микроскопии показано, что субфталоцианины преимущественно локализуются в митохондриях и мембранах клеток.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-73-10076.

**$\beta$ -Ароилсодержащие *гем*-бромнитроэтены  
в реакциях с алифатическими бинуклеофилами**  
Адюков И.С.,<sup>1</sup> Пелипко В.В.,<sup>1</sup> Литвинов И.А.,<sup>2</sup> Макаренко С.В.<sup>1</sup>

Аспирант, 3 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)

Сопряженные галогеннитроалкены – реакционноспособные соединения, активно вступающие во взаимодействие с нуклеофильными реагентами [1, 2]. Их перспективными представителями являются  $\beta$ -ароилсодержащие *гем*-бромнитроэтены (1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-оны), химия которых до наших исследований представлена в литературе лишь реакцией с анилином [3]. Нами показано, что взаимодействие 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она с *o*-фенилендиаминами завершается образованием фенилхинолиновых структур [4].

Исследование взаимодействия 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов **1**, **2** с 1,2-диаминоэтаном или 2-аминоэтанолом привело к получению нитрометиленсодержащих тетрагидропиразинов **3**, **4** или мофолин-2-олов **5**, **6**, соответственно, с выходами до 90%. Вероятно, процесс протекает по пути образования аддуктов Михаэля, их последующей внутримолекулярной гетероциклизацией, сопровождающейся отщеплением HBr.

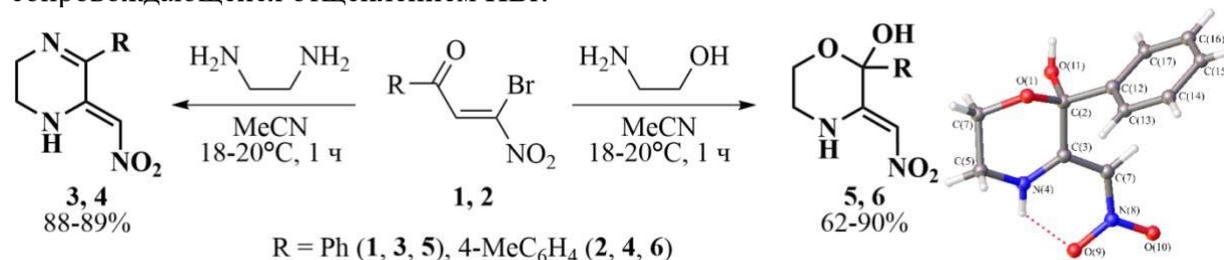


Схема 1. Реакция *гем*-бромнитропропенонов с этилендиамином и аминокэтанолом

Строение полученных гетероциклов **3-6** подтверждено данными спектроскопии ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C. Тонкое строение (3*Z*)-3-(нитрометилен)-2-фенилморфолин-2-ола **5** изучено методом рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Министерства просвещения России (проект № VRFY-2023-0003).

#### Литература

- Bai G., Yang Y., Wang X., Wu J., Wang H., Ye X., Bao X. // *Molecules*. 2022. Vol. 27. N 23. P. 8167.
- Luis-Barrera J., Mas-Ballesté R., Aleman J. // *ChemPlus Chem*. 2015. Vol. 80. N 11. P. 1595.
- 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.
- Адюков И.С., Пелипко В.В., Макаренко С.В. 1-Фенил-3-нитро- и -3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-оны в реакции с *o*-фенилендиаминами // Сборник тезисы докладов Международной конференции по химии «Байкальские чтения-2023». Иркутск: Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. 04-08 сентября 2023. С. 220.

**Синтез разветвленных триазолов на основе галловой кислоты****Акчурина А.А.<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</sup>***Студент, 1 курс магистратуры**<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, Казань, Россия**E-mail: [lala.kzn@yandex.ru](mailto:lala.kzn@yandex.ru)*

Галловая кислота, как натуральный антиоксидант, присутствует во многих продуктах и обладает биологической активностью в отношении различных заболеваний. Однако низкая биодоступность и нестабильность затрудняют применение галловой кислоты в клинической практике. В связи с этим в последние десятилетия внимание исследователей направлено на использование дендримеров в качестве эффективных доставщиков лекарств, ведь они обладают массой преимуществ, включая низкую вязкость, низкую системную токсичность и хорошую растворимость [1].

Нами были синтезированы производные галловой кислоты с липофильными и гидрофильными фрагментами с использованием реакций клик-химии, при этом свободные концевые группы при дальнейшей модификации позволяют существенно варьировать свойства полученных соединений.

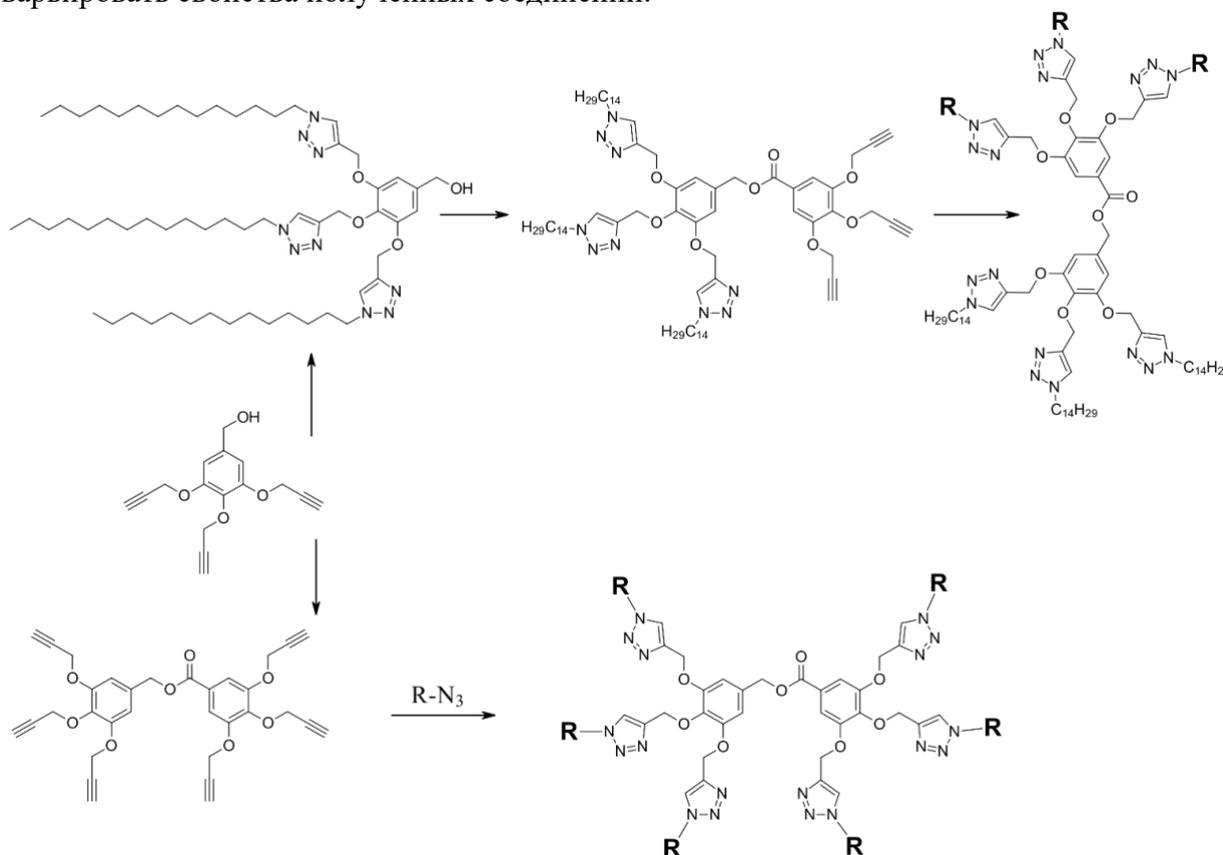


Схема 1. Синтез производных галловой кислоты

Благодарим грант РФФ № 21-73-10062 за финансовую поддержку.

**Литература**

1. Alfei S., Marengo B., Zuccari G., Turrini F., Domenicotti C. Dendrimer nanodevices and gallic acid as novel strategies to fight chemoresistance in neuroblastoma cells // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10. P. 1243.

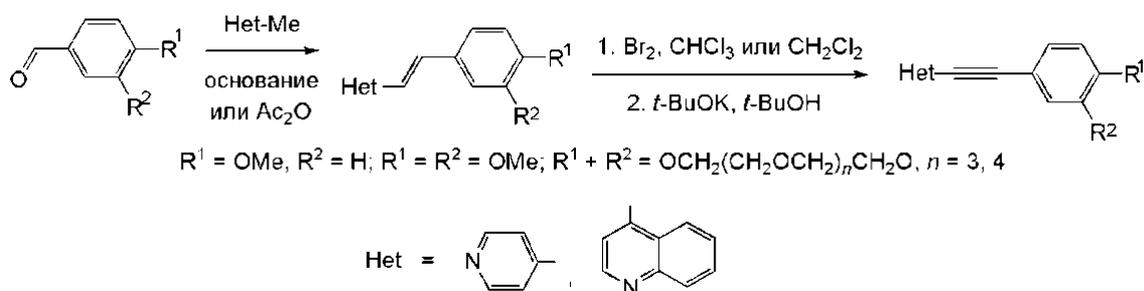


## Краунсодержащие непредельные соединения: синтез и комплексообразующие свойства

Александрова Н.А.

Младший научный сотрудник  
НИИЦ «Курчатовский институт»  
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, 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.





## Внутренне хиральные каликсарены, содержащие amino- и триазольные группы

Алексеев И.С., Вацууро И.М.

Аспирант 1-го года обучения

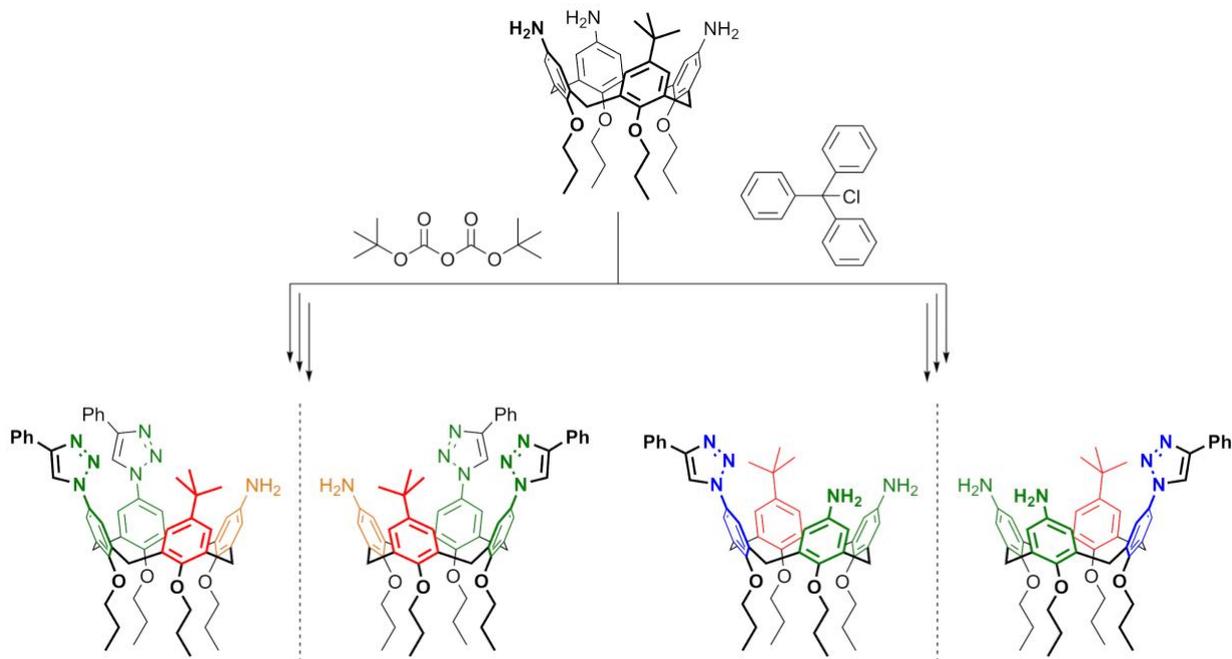
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

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

Разработка способов получения энантимерно чистых соединений является чрезвычайно важной задачей современной органической химии. Перспективным путем ее решения является конструирование на основе макроциклических систем, в частности, каликсаренов, хиральных рецепторных молекул, способных к эффективной энантиодискриминации двух оптических изомеров. Такие системы могут быть использованы как для создания энантиоселективных катализаторов, так и напрямую, в качестве молекул-«хозяев» для распознавания и разделения смесей энантиомеров.

В настоящем исследовании разработаны способы получения энантиомеров оптически активных каликс[4]аренов, обладающих внутренней (inherent) хиральностью за счет асимметричного расположения *трет*-бутильной, amino- и триазольных групп на верхнем ободе макроцикла. Для создания асимметричного расположения заместителей в каликсареновом макроцикле использовано селективное введение одной или двух защитных групп в каликс[4]арен, содержащий три amino- и одну *трет*-бутильную группы, и последующие трансформации аминогрупп в азидные и триазольные. На промежуточных стадиях синтеза в структуры каликсаренов вводили вспомогательные хиральные фрагменты, полученные смеси диастереомеров разделяли с использованием колоночной хроматографии, и, после удаления вспомогательных групп, получали энантиомеры оптически активных целевых каликсаренов.



Как ожидается, amino- и триазольные группы в структурах разработанных каликсаренов будут способствовать энантиоселективному связыванию ими оптически активных молекул-«гостей» за счет водородных связей, стекинговых взаимодействий и стерических факторов. Наличие свободных аминогрупп, при этом, позволит тонко настраивать рецепторные свойства внутренне хиральных каликсаренов при синтезах мочевины, амидов и иминов без необходимости разделения смесей энантиомеров.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 24-23-00158.



**Энантиоселективное внедрение нитренов в связь В-Н****Алексеев Н.В.<sup>1,2</sup>, Анкудинов Н.М.<sup>2</sup>, Перекалин Д.С.<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 элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук, Москва, Россия.E-mail: [nikita.alekseev@chemistry.msu.ru](mailto:nikita.alekseev@chemistry.msu.ru)

В настоящее время известно огромное число методов синтеза соединений с асимметрическим атомом углерода, однако первые каталитические методы синтеза хиральных соединений бора появились лишь два года назад [1, 2]. В настоящей работе мы предложили новый подход к таким соединениям на основе неизвестной ранее реакции внедрения нитренов в связи В-Н.

Исходные бораны получали взаимодействием  $BBr_3$  с замещенными 2-фенилпиридинами с последующим восстановлением. В качестве источников нитренов были использованы различные сульфонамиды и сульфаматы. Реакция катализировалась карбоксилатами родия и рутения; для синтеза хиральных соединений использовались катализаторы, полученные из оптически чистых аминокислот. Была получена представительная серия соединений с выходами 24-89% и энантиоселективностью до 91:9 e.r.

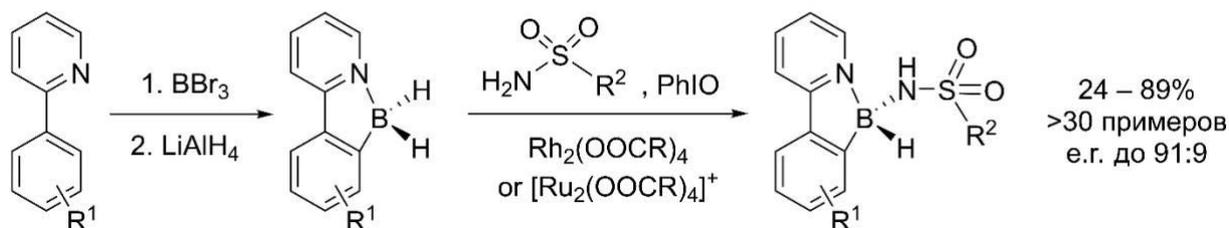
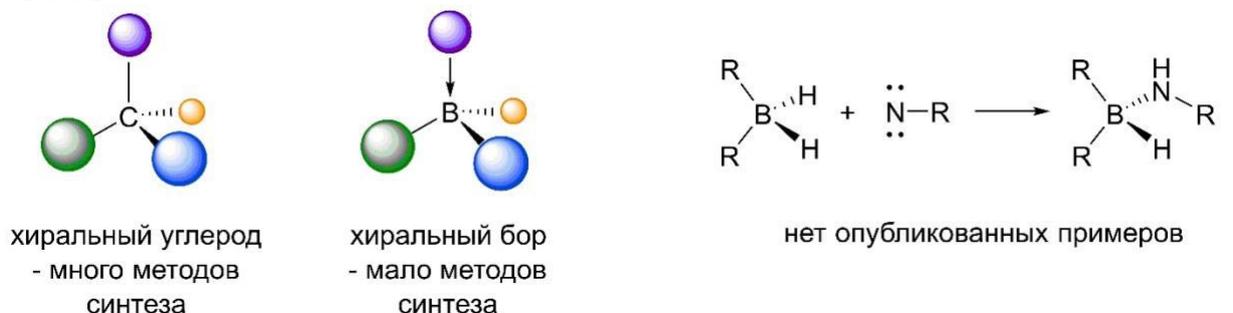


Рис. 1. Синтез хиральных боранов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 23-13-00345).

**Литература**

1. Zhang G. et al. Construction of boron-stereogenic compounds via enantioselective Cu-catalyzed desymmetric B–H bond insertion reaction // Nat Commun. Nature Research, 2022. Vol. 13, № 1.
2. Yang K. et al. Construction of Axially Chiral Arylborons via Atroposelective Miyaura Borylation // J Am Chem Soc. American Chemical Society, 2021. Vol. 143, № 27. P. 10048–10053.



## Синтез и исследование поверхностно-активного вещества на основе додекановой кислоты поли(Н-этенамин)а с 1,2 эпоксипропаном

Алимова А.Н.,<sup>1</sup> Зарбалиева И.А.,<sup>1,2</sup> Набиева Х.Т.<sup>2</sup>

Научный сотрудник

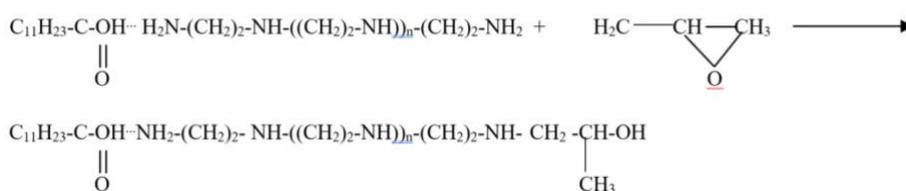
<sup>1</sup> Министерство Науки и Образования Азербайджана Институт Нефтехимических Процессов им. Ю.Г. Мамедалиева, пр. Ходжалы 30, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Бакинская Высшая Школа Нефти, пр. Ходжалы 30, Баку, Азербайджан

[alimova.amina91@gmail.com](mailto:alimova.amina91@gmail.com)

За последние сто лет объемы разливов нефти постепенно увеличивались, приводя к серьезному загрязнению окружающей среды. Эта проблема стала одной из главных вызовов для человечества. В современных исследованиях [1], значительное внимание уделяется неионогенным поверхностно-активным веществам (ПАВ), полученным путем олигомеризации 1,2-эпоксипропана[2]. В отличие от последних, 1,2-эпоксипропан представляет собой жидкость при стандартных условиях, что делает его более удобным в применении и обеспечивает повышенный уровень безопасности. Существует несколько методов очистки водной поверхности от разливов нефти, однако лишь химическая обработка способна полностью удалить последний тонкий слой нефти. В результате возникла необходимость и успешно были разработаны новые типы поверхностно-активных веществ.

В данной работе реакция эпоксилирование протекает в мольном соотношении 1:1. Синтезированный продукт представляет собой белое твёрдое вещество. Продолжительность реакции составила 2-4 часа при температуре 70-80°C в термостате. Реакция протекает по нижеприведенной схеме:



Для определения характеристик поверхностной активности ПАВ применяют тензиометрический метод, где используется аппарат тензиометр KSV Sigma 702 (Attension Biolin Scientific, Финляндия), с платиновым кольцом Дью Нуи на границе раздела воздух-вода. Значения поверхностного натяжения водных растворов синтезированных ПАВ используются для расчета значений критической концентрации мицеллообразования.

В лабораторных условиях была изучена нефтесобирающая и нефтедиспергирующая способность [3] синтезированного поверхностно-активного вещества (ПАВ), как в его чистой форме, так и в виде 5%-ного водного раствора. Эффективность реагента оценивалась по изменению размера нефтяного пятна на поверхности трех типов вод, причем в качестве нефти для разлива использовалась Балаханская нефть (Каспийское море). Было установлено, что более высокую нефтесобирающую способность проявляет 5%-ный водный раствор. Продолжительность действия реагента составила 148 часов. Особенно значительная эффективность была замечена при использовании 5%-ного водного раствора в морской воде, где было достигнуто максимальное значение нефтесобираения.

### Литература

1. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества. СПб: Профессия, 2005, с.148-149.
2. Asadov Z.H., Zarbaliyeva I.A., Zargarova S.H. Propoxylation of aliphatic amines by propylene oxide. Journal of Chemical Problems, 2017, № 1, pp. 44-47.
3. Nagy R., Kothenez R., Surfactants and their investigation for Petroleum Industrial Applications. International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering, 2015, Vol 1, iss. 3, pp.11-21.





## Получение новых лигандов cereblona на основе индий-катализируемого превращения иминов аминоклутаримида и гомофталевого ангидрида

Ананьева А.А., Бакулина О.Ю.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: [ananjewa.anna98@yandex.ru](mailto:ananjewa.anna98@yandex.ru)

Использование малых молекул для активации целенаправленной деградации белков становится все более популярным в сфере разработки лекарств. Цереблон – это белок, который выполняет в клетках функцию убиквитинлигазы. При связывании cereblona с его лигандами образуется основа для химерных конструкций, получивших название PROTAC [1]. Эти гетеробифункциональные молекулярные конструкции состоят из интересующего белка-лиганда (POI), соединенного с лигандом E3-лигазы через линкер. PROTAC связывают и рекрутируют убиквитинлигазу E3 к целевому белку, что приводит к убиквитинированию и контролируемой протеасомной деградации целевого белка. На сегодняшний день на стадии клинических испытаний находятся деградаторы андрогеновых рецепторов для лечения рака репродуктивных органов. Фрагмент глутаримида является наиболее широко используемой частью лиганда E3-лигазы для создания PROTAC, поэтому нашей основной целью был синтез его новых производных. Вести его можно разными способами, однако особый интерес представляет изучение потенциала иминов аминоклутаримида.

В данной работе нами была изучена возможность синтеза лактамов из таких иминов и гомофталевого ангидрида по реакции Кастаньоли-Кушмана. Для этого была синтезирована библиотека новых иминов на основе ароматических и алифатических альдегидов. Проведение целевой реакции при комнатной температуре давало ожидаемые продукты, однако образовывалась смесь диастереомеров. Эту проблему удалось решить с помощью подбора катализатора, что позволило селективно получать цис-изомер. Причем наилучшие результаты были получены для трифлата индия. В случае акцепторнозамещенных иминов катализатор не только обеспечивал нужную стереоселективность, но и переключал хемоселективность – в его отсутствие образовывался лактон. Нам удалось осуществить синтез библиотеки, состоящей из 18 новых  $\delta$ -лактамов, с выходами от 13 до 59%. Структура и относительная стереохимия продуктов были установлены с помощью РСА монокристаллов.

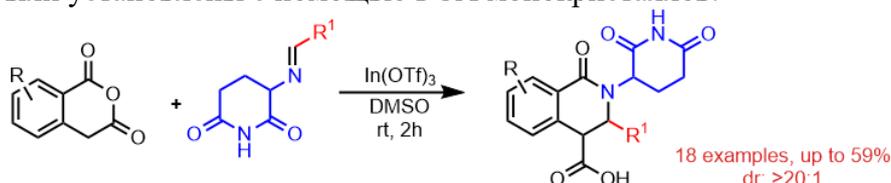


Схема 1. Синтез  $\delta$ -лактамов

Для увеличения структурного разнообразия доступных по разработанному подходу мы проводили пост-модификации некоторых из полученных продуктов. При умеренном нагревании большинство из них претерпевают цис-транс-изомеризацию по лактамному циклу, а также подвергаются декарбоксилированию в присутствии основания.

Полученные соединения уже частично протестированы на цитотоксичность и противораковую активность *in vitro*. Сейчас они находятся в процессе тестирования на средство к талидомид-связывающему домену CRBN человека.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-13-00005 и с использованием оборудования ресурсных центров научного парка СПбГУ «МРМИ», «МАСВ» и «РДМИ», а также Криогенный отдел.

### Литература

1. Coll-Martínez B., Delgado A., Crosas B. The Potential of Proteolytic Chimeras as Pharmacological Tools and Therapeutic Agents // *Molecules*. 2020. Vol. 25. P. 5956.





## Фотокаталитическая стратегия синтеза производных бензотиофена

Андреев Д.М.<sup>1</sup>, Шлапаков Н.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>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,  
Москва, Россия

E-mail: [dmitrii.andreev@chemistry.msu.ru](mailto:dmitrii.andreev@chemistry.msu.ru)

Производные бензотиофена пользуются высоким спросом в качестве исходного сырья для синтеза многих лекарственных средств и красителей. Однако получение бензотиофена и его производных осложнено многими факторами, такими как низкие выходы продуктов реакций, необходимые условиями осуществления превращений и пр.

Нами разработан новый способ синтеза производных бензотиофена при помощи фотокатализа (схема 1), который позволяет избежать использования дорогостоящих металл-содержащих катализаторов и жестких условий проведения превращений.

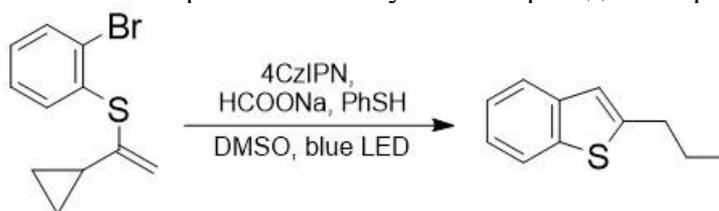


Схема 1. Синтез 2-пропилбензотиофена

Также установлен механизм модельной реакции [1] и осуществлены реакции циклизации с соединениями отличными от первоначального винилсульфида (схема 2).



Схема 2. Синтез 2,3-замещенных бензотиофенов

## Литература

1. Hendy C.M., Smith G.C., Xu Z., Lian T., and Jui N.T. Radical Chain Reduction via Carbon Dioxide Radical Anion (CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>) // J. Am. Chem. Soc. 2021, Vol. 143. P. 8987–8992.



**Азотсодержащие хелатные катализаторы реакции метатезиса олефинов**  
**Антонова А.С., Васильев К.А., Волчков Н.С., Логвиненко Н.А., Зубков Ф.И.**

Аспирант, 2 год обучения

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: [antonova\\_as@rudn.ru](mailto:antonova_as@rudn.ru)

Настоящее исследование направлено на синтез и изучение свойств рутениевых катализаторов для реакции метатезиса олефинов, содержащих шестичленный хелатный цикл. Нами были получены комплексы **1–5** (рис.1), в которых хелатирование осуществляется атомом азота, а также изучено влияние строения бензилиденового лиганда на эффективность в модельных реакциях метатезиса олефинов (метатезис с образованием цикла, селф-метатезис, кросс-метатезис и метатезисная полимеризация с раскрытием цикла) [1–3].

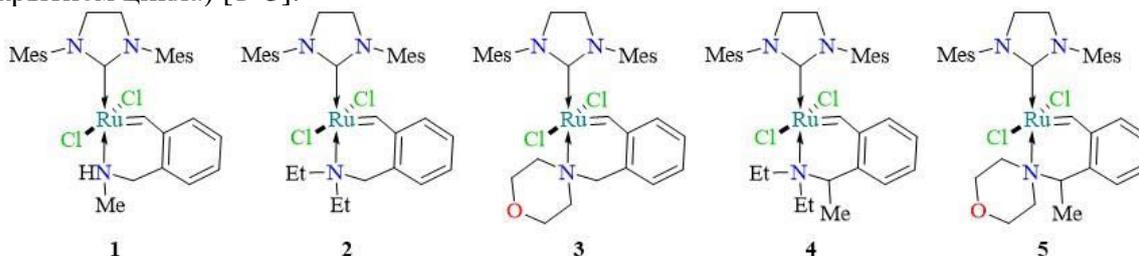


Рис. 1. Полученные азотсодержащие шестичленные хелаты типа Ховейды-Грabbса **1–5**.

Было показано, что с увеличением стерического объёма заместителей как при донирующем атоме азота, так и бензильном положении хелатирующего лиганда увеличивается каталитическая активность (рис. 2).

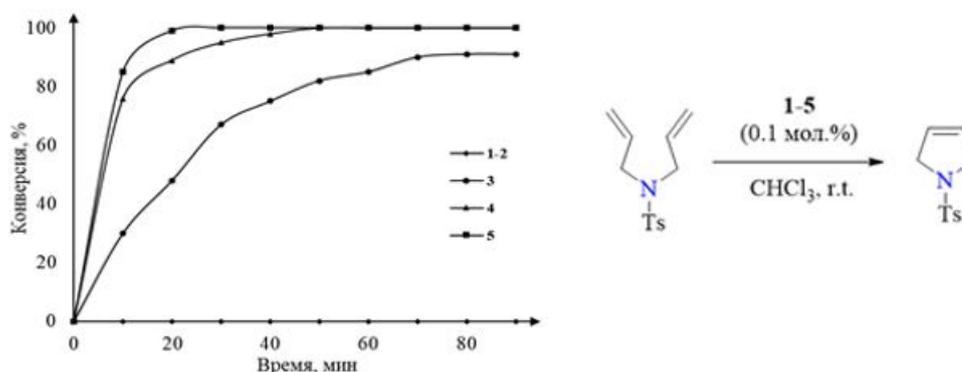


Рис. 2. Кинетические кривые (слева) модельной реакции метатезиса олефинов с образованием цикла (справа) в присутствии катализаторов **1–5**.

Автор выражает благодарность своим коллегам Полянскому К.Б. в.н.с. лаборатории полимерных продуктов и полимерных присадок, ООО "РН-ЦИР" и Григорьеву М.С. н.с. Института физической и электрохимии РАН за РСА-исследования.

**Литература**

1. Kumandin P.A. et al. 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. Vol. 39, № 24. P. 4599–4607.
2. Vasilyev K.A. et al. 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, № 3. P. 1188.
3. Polyanskii K.B. et al. 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. Vol. 15. P. 769–779.

**Синтез 3-((5-(2-гидроксифенил)-1H-пиразол-4-ил)метилден)-5-фенилфуран-2(3H)-она****Арязмова 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)*

Синтез гибридных гетероциклических систем конструированием путем отбора по крайней мере двух биологически активных молекул является удобным методом получения биологически активных соединений в рамках открытия новых лекарственных средств [1-3]. С этой точки зрения перспективной для исследования является гибридная система, содержащая оксазол-5(4H)-оновый и хромен-4(4H)-оновый фрагменты, модификация которой позволит дополнительно расширить спектр биологической активности новой гибридной структуры.

Нами осуществлено взаимодействие 4-((4-оксо-4H-хромен-3-ил)метилден)-2-фенилоксазол-5(4H)-она (**1**) с избытком гидразина моногидрата при термической обработке в среде этилового спирта. Конечным продуктом превращения является 3-((5-(2-гидроксифенил)-1H-пиразол-4-ил)метилден)-5-фенилфуран-2(3H)-он (**2**).

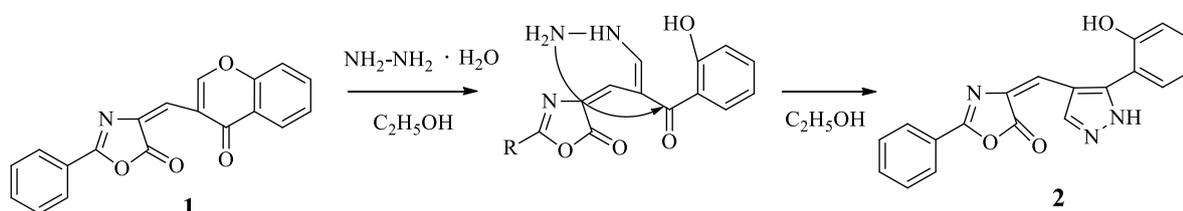


Схема 1. Синтез 3-((5-(2-гидроксифенил)-1H-пиразол-4-ил)метилден)-5-фенилфуран-2(3H)-она

Учитывая структуру продукта реакции **2**, можно предположить, что происходит атака гидразина по связи C<sub>2</sub>-O хроменонового фрагмента, сопровождающаяся раскрытием цикла с образованием енаминового фрагмента, дальнейшая атака аминогруппы по C=O группе исходного хромен-4-она приводит к образованию пиразольного цикла в конечном продукте реакции.

Состав и строение 3-((5-(2-гидроксифенил)-1H-пиразол-4-ил)метилден)-5-фенилфуран-2(3H)-она (**2**) установлены на основании комплексных данных элементного анализа, ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, HSQC, HMBC спектроскопии.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда содействия инноваций (договор № 18695ГУ/2023).*

**Литература**

1. Arzyamova E.M., Tarasov D.O., Yegorova A.Yu. Synthesis and Characterization of Hybrid Structures Based on Furan-2(3H)-ones and Chromen-4(4H)-ones—Potential Antibacterial Activity // Chemistry Proceedings. 2023. Vol. 14. 2.
2. Parveen M., Ahmad F., Malla A. M., Azaz S., Silva M. R., Silva P. S. P. [Et<sub>3</sub>NH][HSO<sub>4</sub>]-mediated functionalization of hippuric acid: an unprecedented approach to 4-arylidene-2-phenyl-5(4H)-oxazolones // RSC Adv. 2015. Vol. 46, iss. 43. P. 52330-52346.
3. Savariz F. C., Foglio M. A., De Carvalho J. E., Ruiz A. L. T. G., Duarte M. C. T., Da Rosa M. F., Meyer E., Sarragiotto M. H. Synthesis and Evaluation of New β-Carboline-3-(4-benzylidene)-4H-oxazol-5-one Derivatives as Antitumor Agents // Molecules. 2012. Vol. 17. P.6100-6113.

**Синтез новых производных 3-бензил-1,5-диметил-3,7-диазацикло[3.3.1]нонана****Арсентьева Е.К., Веремеева П.Н.**

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия.E-mail: [elizaveta.arsenteva@chemistry.msu.ru](mailto:elizaveta.arsenteva@chemistry.msu.ru)

Поиск и синтез лигандов глутаматных рецепторов является важным и перспективным направлением в медицинской химии. Глутамат – основной нейромедиатор симпатической нервной системы. Ионотропные глутаматные рецепторы подразделяют на три типа, названные по их селективным агонистам:  $\alpha$ -амино-3-гидрокси-5-метил-4-изоксазолпропионовой кислоте (AMPA), N-метил-D-аспарагиновой кислоте (NMDA) и каиновой кислоте (KA). Известно, что AMPA-рецепторы играют ключевую роль в передаче информации и когнитивных процессах, а также в механизме формирования памяти. Кроме того, модуляторы данных рецепторов представляют особый интерес в качестве потенциальных лекарственных средств для лечения или коррекции нейродегенеративных и психоневрологических заболеваний. Ранее нами было показано, что соединения на основе 3,7-дизазабицикло[3.3.1]нонанового каркаса проявляют положительную модуляторную активность по отношению к AMPA-рецепторам [1, 2]. В связи с этим представляются важными синтез и исследование соединений данного класса.

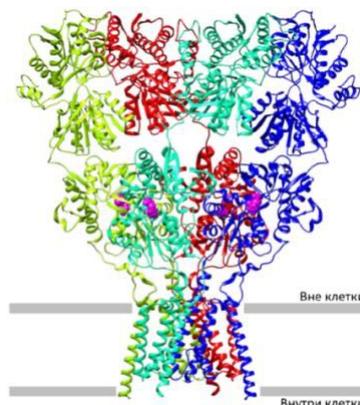


Рис. 1. AMPA-рецептор [1]

Настоящая работа посвящена синтезу производных с несимметричными заместителями у атомов азота: бензильным, а также заместителем из группы конденсированных гетероциклических соединений (R = Hetaryl) (схема 1), и изучению их свойств.

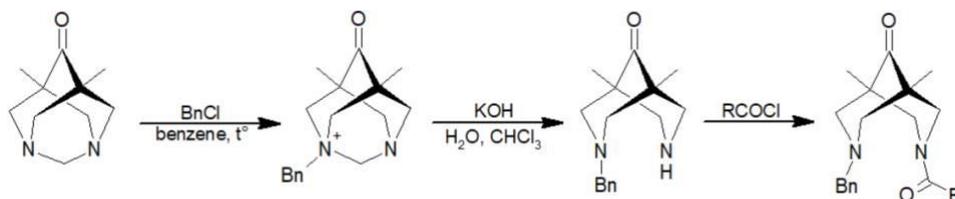


Схема 1. Общая схема синтеза производных

Строение целевых молекул подтверждено  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопией, рентгеноструктурным анализом и масс-спектрометрией высокого разрешения.

**Литература**

1. Radchenko E.V., Tarakanova A.S., Karlov D.S., Lavrov M.I., Palyulin V.A. Ligands of the AMPA-subtype glutamate receptors: mechanisms of action and novel chemotypes. // *Biomed Khim.* 2021. Vol. 67. P. 187-200.
2. Lavrov M.I., Veremeeva P.N., Golubeva E.A., Radchenko E.V., Zamoyski V.L., Grigoriev V.V., Palyulin V.A. Positive and negative AMPA receptor modulators based on tricyclic bispidine derivative: minor structural change inverts the type of activity. // *Mendeleev Commun.* 2022. Vol. 32. P. 360-363.

## Разработка эффективной каталитической системы алкенолиза метилолеата на основе катализаторов Граббса Афанасьева А.В.<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, Москва, Россия

E-mail: [avafanaseva\\_2@edu.hse.ru](mailto:avafanaseva_2@edu.hse.ru)

Снижение запасов ископаемого органического сырья побуждает ученых искать альтернативные источники нефтехимических продуктов. Использование возобновляемого сырья, например, получаемого из растительного масла метилолеата, является привлекательной альтернативой. В настоящее время в процессах переработки возобновляемого сырья в ценные олеохимические продукты интенсивно исследуется каталитический метатезис.

Кросс-метатезис с олефинами (алкенолиз) метилолеата приводит к образованию ценных продуктов (Рис. 1), которые находят применение в производстве синтетических масел IV группы и поверхностно-активных соединений. Нашей задачей являлось исследование кросс-метатезиса метилолеата бутеном-1 и гексенем-1 с целью разработки эффективного метода получения децена-1, высших олефинов и метиловых эфиров из растительного сырья.

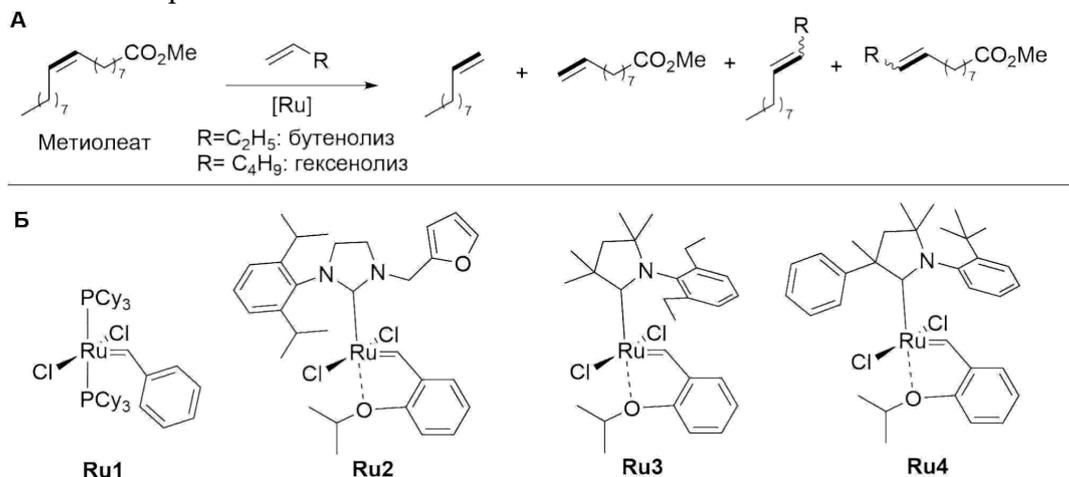


Рис. 1. А Алкенолиз метилолеата Б Исследуемые катализаторы метатезиса

В ходе работы выполнен синтез и сравнительное исследование катализатора Граббса первого поколения **Ru1**, комплекса Ховейды – Граббса второго поколения на основе несимметричного N-гетероциклического карбена **Ru2**, а также комплексов на основе циклических алкиламинокарбенов **Ru3** и **Ru4**. Комплексы **Ru3** и **Ru4** продемонстрировали более высокую эффективность, для них найдены оптимальные соотношения олефин-метиолеат и реакционные условия (температура, концентрация катализатора, время реакции). Впервые продемонстрирована высокая активность комплекса **Ru4** в бутенолизе и гексенолизе метилолеата. В гексенолизе метилолеата при загрузке катализатора **Ru4** 0.5 ppm производительность (TON) составила 400000. Максимальная конверсия в гексенолизе и бутенолизе метилолеата составила более 90% при 25 ppm загрузке **Ru4**.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 21-73-30010.

## Новые бифункциональные триазолсодержащие производные (тия)каликс[4]арена, содержащие кватернизированный атом азота.

Ахатова А.Э.,<sup>1</sup> Султанова Э.Д.,<sup>1</sup> Богданов И.М.,<sup>1</sup> Бурилов В.А.,<sup>1</sup> Гарипова Р.И.,<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: [aliyaakhatova01@gmail.com](mailto:aliyaakhatova01@gmail.com)

Область супрамолекулярных амфифилов вызывает всё больший интерес в современной органической химии. Они находят широкое применение как в медицине (транспорт генов и лекарственных средств, селективное связывание и распознавание биомолекул), так и в других областях химии (мицеллярный катализ, создание различных пленок и мембран для модификации полимерных композиций и других материалов и т.д.) [1]. Особенно актуальным на сегодняшний день является получение положительно заряженных амфифильных производных (тия)каликс[4]аренов, среди которых все большее признание получают соединения, содержащие кватернизированный атом азота. Аммониевые/имидазолиевые производные (тия)каликс[4]аренов благодаря биологической активности, сродству к биомолекулам и металлам могут выступать в качестве рецепторов, способных к высокоселективному распознаванию субстратов различного строения [2].

За последние десятилетия спектр эффективных методов химической модификации каликсаренов пополнился катализируемым Cu(I) азид-алкиновым циклоприсоединением (CuAAC), которое позволяет довольно легко и в мягких условиях получать большое разнообразие триазолсодержащих производных каликс[4]аренов с различными рецепторными фрагментами. Триазолы оказались чрезвычайно удобными линкерами для закрепления в макроциклах функциональных групп, так как они устойчивы к окислению, влаге, а также нетоксичны. Помимо этого они сами могут выступать в качестве сайтов связывания как катионов, так и анионов [1].

В данной работе представлены методики синтезов новых триазолсодержащих аммониевых / имидазолиевых производных (тия)каликс[4]аренов (рисунок 1), изучение их агрегационных свойств и применение их в качестве органического стабилизатора для Cu(I) в реакции CuAAC.

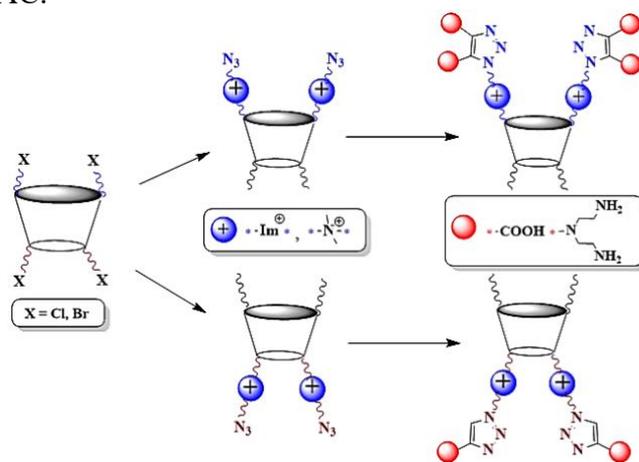


Рис. 1. Синтез триазолсодержащих производных каликс[4]арена

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-10062.

### Литература

1. Сидд, Д.В., Этвуд Д.Л. Супрамолекулярная химия // Москва: ИКЦ «Академкнига», 2007. 480 с.
2. Padnya, P.L., Terenteva, O.S. et al. Thiocalixarene based quaternary ammonium salts as promising antibacterial agents // Bioorg. Med. Chem. 2021. Vol. 29. P. 115905.

## Производные пиридинкарбоновых кислот с фрагментом 2,6-ди-*tert*-бутилфенола как радиопротекторные агенты

Ахмедова З.А.<sup>1</sup>, Никитин Е.А.<sup>2</sup>

Студент, 4 курс специалитета

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

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [zakhra.akhmedova.02@mail.ru](mailto:zakhra.akhmedova.02@mail.ru)

Около 80 % от всех повреждений биологических объектов, вызванных ионизирующим излучением, составляют т.н. косвенные повреждения радиации. Их механизм обусловлен цепными радикальными процессами, индуцированными радиолизом цитозоля. Известно, что вещества, обладающие антиоксидантным действием, могут выступать в роли радиопротекторов. Пространственно-затруднённые фенолы обладают доказанным радикал-связывающим действием. Целью работы являлся синтез и характеристика амидов на основе пиридинкарбоновых кислот, содержащих фрагмент 2,6-ди-*tert*-бутилфенола (Схема 1), исследование их антиоксидантных и радиопротекторных свойств.

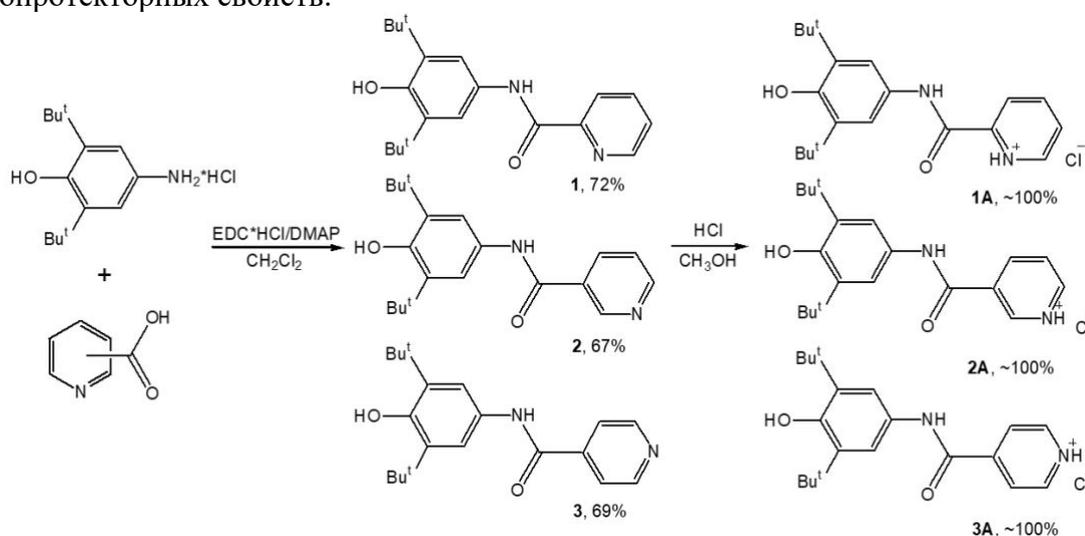


Схема 1. Синтез амидов **1-3** и их гидрохлоридов **1A-3A**

Синтез соединений **1-3** выполнен в безводном  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в каталитической системе EDC/DMAP с высокими выходами. Их гидрохлориды **1A-3A** получены реакцией с HCl с количественными выходами. Все соединения охарактеризованы спектроскопией ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а также элементным анализом. Структура соединения **1** разрешена прямым методом, с помощью рентгеноструктурного анализа.

Антиоксидантная активность соединений **1-3** и **1A-3A** исследовалась вДФПГ- и CUPRAC-тестах. Вещества показали выраженные антиоксидантные свойства, сопоставимые с таковыми у стандарта – пищевой добавки E321 (ионол). Радиопротекторные свойства оценивались для водорастворимых гидрохлоридов **1A-3A** в новой тестовой системе с использованием холестерических жидкокристаллических дисперсий ДНК (ХЖКД ДНК) [1]. Для всех соединений обнаружен выраженный защитный эффект. Полученные результаты позволяют выдвинуть синтезированные соединения в качестве кандидатов в перспективные радиопротекторные агенты.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-23-10030

### Литература

1. Kolyvanova M.A., Lifanovsky N.S., Nikitin E.A., Klimovich M.A., Belousov A.V., Tyurin V.Y., Kuzmin V.A., Morozov V.N. On a novel approach to investigation and evaluation of the efficacy of DNA-binding radioprotectors // High Energy Chem. 2024. Vol. 58. No. 1, P. 134-142.



## Синтез новых диазенилбензолсульфонамидов – потенциальных ингибиторов карбоангидразы

**Балбуцкий Е.А., Полунина П.В.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Ярославский государственный педагогический университет имени К.Д. Ушинского,  
естественно-географический факультет, Ярославль, Россия

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

Исследование сульфонамидных красителей в качестве лекарственных препаратов началось с открытия антибактериальных свойств прontosила (красного стрептоцида). Однако этот класс соединений долгое время не рассматривался в качестве ингибиторов специфических ферментов, в частности, карбоксиангидразы (СА). Карбоангидраза (КФ 4.2.1.1) является терапевтической мишенью при лечении таких заболеваний, как глаукома, отеки, остеопороз, эпилепсия, ожирение, рак [1]. Авторы работы [2] сообщают о получении серии диазенилбензолсульфонамидов на основе 4-аминобензолсульфонамида и 3-аминобензолсульфонамида. Полученные соединения показали селективную ингибирующую активность в отношении трансмембранных СА IX и XII. Целью настоящего исследования является синтез и характеристика серии новых диазенилсульфонамидов на основе 4-аминобензолсульфонамида и 5-амино-2-метил-бензолсульфонамида.

Синтез целевых продуктов проводили по протоколу, описанному в работе [2] в два этапа: первый – реакция диазотирования 4-аминобензолсульфонамида и 5-амино-2-метил-бензолсульфонамида; второй этап – реакция азосочетания с аминами или фенолами. На второй стадии использовали N, N-диэтиланилин, 2,3-диметиланилин, фенол, 4-хлорфенол, 4-метоксифенол, 4-метилфенол. Было получено 8 соединений с выходами 30 – 60 % (рис. 1).

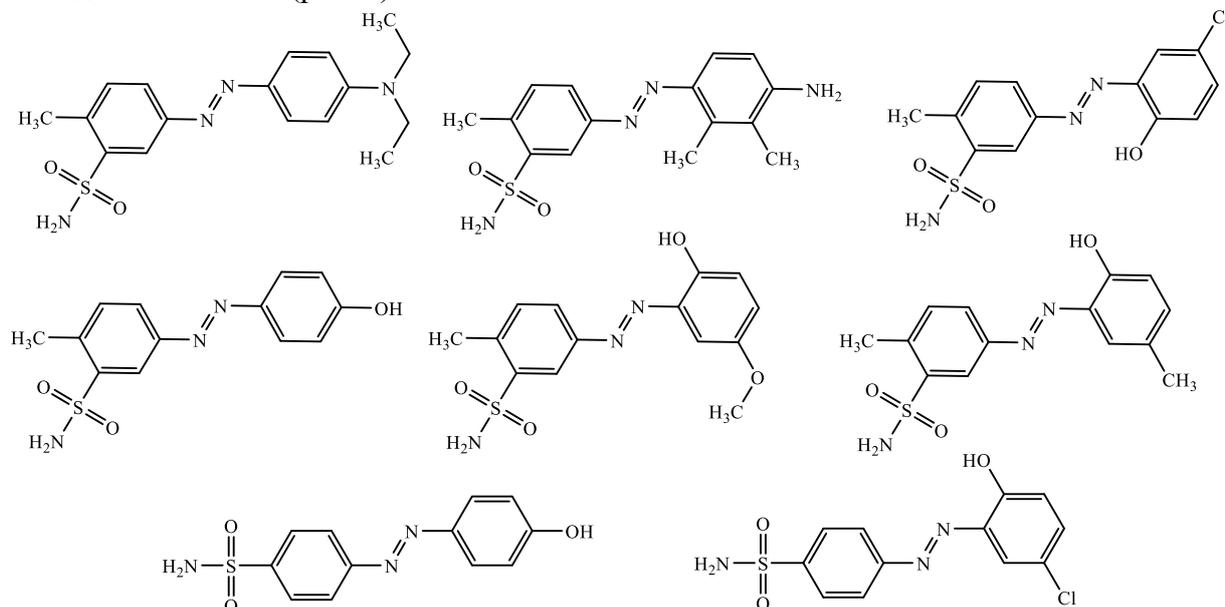


Рис.1 Структурные формулы новых диазенилбензолсульфонамидов  
Структура целевых продуктов была доказана с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

### Литература

1. Abbate F., Supuran C.T., Scozzafava A., Orioli P., Stubbs M.T., Klebe G. The sulfonamide group as an ideal anchor for the design of potent human carbonic anhydrase inhibitors: Role of hydrogen-bonding networks in ligand binding and drug design // J. Med. Chem. 2002. 45. p. 3583–3587
2. Carta F., Mavesca A., Scozzafava A., et al. Carbonic anhydrase inhibitors. Diazenylbenzenesulfonamides are potent and selective inhibitors of the tumor-associated isozymes IX and XII over the cytosolic isoforms I and II // Bioorganic & Medical Chemistry, 2009. Vol.17. P. 7093 – 7099.



## Синтез конъюгатов на основе дендримеров для адресной доставки противоопухолевых препаратов к ПСМА

*Балусова А.И., Бутакова Н.С.*

*Студент, 4 курс специалитета*

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

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

До сих пор не решенной проблемой являются злокачественные новообразования, приводящие к летальному исходу. Наиболее распространенным среди мужчин является рак предстательной железы, смертность от которого составляет пятую часть от смертности от прочих видов рака. На данный момент существуют различные подходы к лечению, но, к сожалению, эти методы недостаточно эффективны и обладают нежелательными побочными эффектами.

В качестве решения данных проблем может выступать адресная доставка противоопухолевых препаратов к раковой клетке. Поверхность клеток предстательной железы содержит простатический специфический мембранный антиген (ПСМА), уровень которого значительно экспрессирует с увеличением агрессивности опухоли. Таким образом, высокая экспрессия ПСМА делает его многообещающей мишенью для доставки лекарств [1]. В настоящее время большое внимание уделяется получению конъюгатов на основе дендримеров для адресной доставки препаратов, поскольку такие конъюгаты обладают высокой специфичностью и селективностью к опухолевым клеткам, возможностью связывания с несколькими одинаковыми или различными лекарственными препаратами и повышенной устойчивостью препарата к метаболизму и выведению из организма [2].

В данной работе осуществлен синтез поливалентных структурных фрагментов, содержащих азидные группы, которые в дальнейшем будут модифицированы лигандом простатического специфического мембранного антигена.

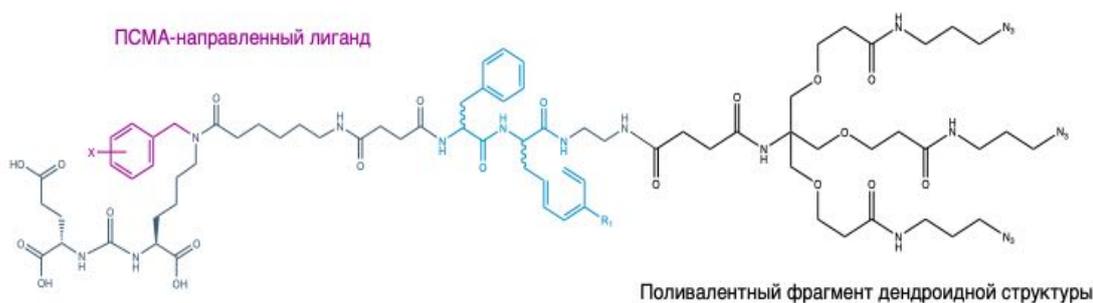


Рис. 1. Структура поливалентной молекулы, модифицированной ПСМА-направленным лигандом

### Литература

1. Kabasakal L. et al. Kastrasyona dirençli prostat kanseri hastalarında Lu-177-PSMA-617 ile prostat spesifik membran antijen inhibitor tedavisi: Kararlılık, biyodağılım ve dozimetri // Mol Imaging Radionucl Ther. Galenos Yayıncılık, 2017. Vol. 26, № 2. P. 62–68.
2. Popova E.V. et al. Pamam dendrimers and prospects of their application in medicine // Extreme Medicine. Federal Medical Biological Agency Publishing Group, 2022. № 1. P. 20–26.

## Водорастворимые пиридо[1,2-а]бензимидазол-аннелированные порфиразины цинка: синтез, фотохимические свойства и фотодинамическая активность

Белоусов М.С.

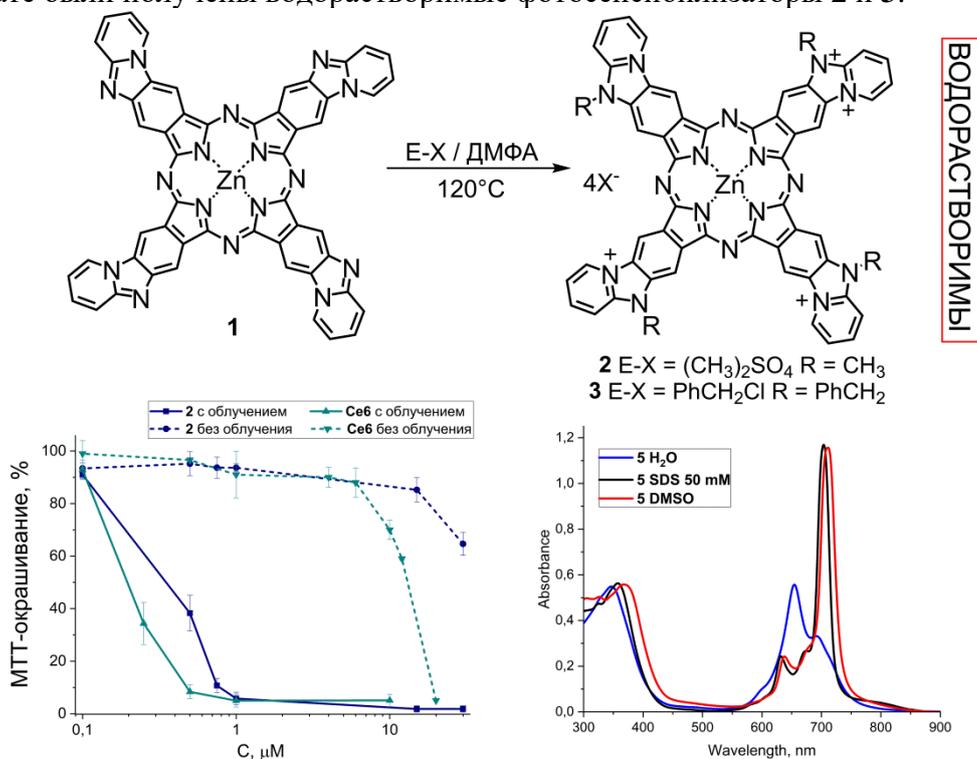
Аспирант 1 года обучения

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

E-mail: [mikbelousov99@gmail.com](mailto:mikbelousov99@gmail.com)

Пиридо[1,2-а]бензимидазол-аннелированные порфиразины представляют собой новый класс порфиразинов, содержащих в своей структуре молекулы пиридо[1,2-а]бензимидазола аннелированные к порфиразиновому кольцу. Данные соединения благодаря сдвигу максимума поглощения в ближнюю ИК-область, являются перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии (ФДТ).

На примере полученного ранее незамещенного пиридо[1,2-а]бензимидазол-аннелированного порфиразина цинка **1** показана возможность кватернизации для данного комплекса посредством реакций с диметилсульфатом и бензилхлоридом. В результате были получены водорастворимые фотосенсибилизаторы **2** и **3**.



Исследовано агрегационное поведение комплексов **2,3** в водном растворе, а также зарегистрированы спектры триплетного поглощения в воде. Дополнительно определены квантовые выходы генерации синглетного кислорода и флуоресценции в ДМСО.

Полученные пиридо[1,2-а]бензимидазол-аннелированные порфиразины **2,3** охарактеризованы методами масс-спектрометрии MALDI TOF, ИК-Фурье, <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. В UV/Vis спектрах наблюдается батохромное смещение максимума поглощения в ближнюю ИК-область, вплоть до 746 нм, находящееся в диапазоне высокой прозрачности биологических тканей.

Для определения эффективности фотодинамического действия для кватернизованных комплексов **2,3** измерены значения световой и темновой цитотоксичности на линиях клеток HeLa, HCT116, MCF7, WI38, A549 и A431. При низкой темновой цитотоксичности обнаружены высокие значения фоточитотоксичности вплоть до IC<sub>50</sub>=180 нМ. Полученные характеристики оказались лучше, чем у хлорина еб, активного компонента широко используемых препаратов для ФДТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-73-10076.



## Синтез новых флуоресцентных бисфосфонатов на основе 1,8-нафталимида, содержащих первичную аминогруппу

Белякина П. С., Юрьев Д. Ю., Ткаченко С. В., Ощепков М. С.

Студент, 2 курс магистратуры

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

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

Получение новых флуоресцентных производных бисфосфонатов является одним из перспективных направлений органической химии. Бисфосфонаты успешно применяются в медицине для лечения остеопороза, поскольку помогают предотвратить потерю костной массы и снизить риск переломов и осложнений со стороны костной системы при онкологических заболеваниях. Совмещение в одной химической структуре таких соединений и флуоресцентных красителей позволяет получать производные, которые потенциально могут быть использованы в качестве маркеров для изучения состояния костной ткани *in vitro* и *in vivo*. Создание новых флуорофоров, содержащих первичную аминогруппу, позволит осуществить конъюгацию с различными молекулами, например, с сополимером гликолевой и молочной кислот для создания остеотропных средств адресной доставки с возможностью флуоресцентной визуализации.

В данной работе описано получение  $\alpha$ -гидроксидифосфоната **5** на основе 1,8-нафталимида, содержащего первичную аминогруппу. Первым этапом работы являлось проведение реакции ацилирования (11-амино-1-гидрокси-1-фосфоундекан) фосфоновой кислоты **2** 4-хлор-1,8-нафталиевым ангидридом **1** в присутствии триэтиламина в качестве основания и каталитического количества диметиламинопиридина (ДМАП). Замещение хлора осуществляли по реакции нуклеофильного ароматического замещения этилендиамином в среде диметилформамида (ДМФА) при 150 °С. Выход продукта реакции **5** составил 51 %.

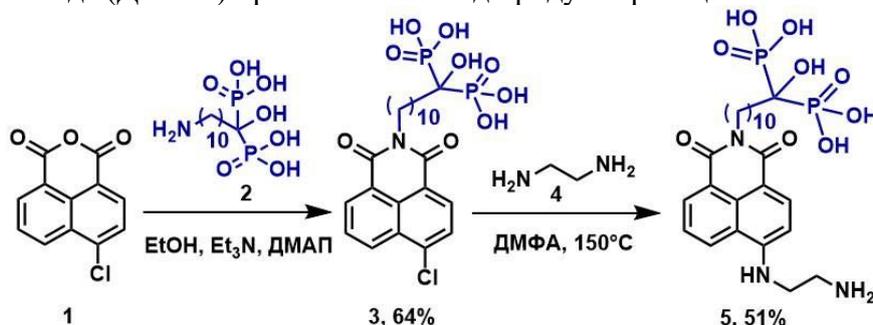


Схема 1. Синтез  $\alpha$ -гидроксидифосфоната

Для флуорофора были исследованы спектрально-люминесцентные свойства в хлористом метиле, диметилсульфоксиде (ДМСО) и воде. Флуорофор обладает длинноволновым максимумом поглощения при 447 нм и максимумом флуоресценции при 524 нм, что соответствует зеленой области спектра. Спектры характеризуются высокой симметрией длинноволновой полосы поглощения, что совместно с данными <sup>1</sup>H-ЯМР спектроскопии свидетельствует о чистоте полученного соединения.

Для бисфосфоната **5** также было изучено его распределение на клеточной линии остеосаркомы Saos-2. Было показано, что соединение хорошо интернализуется в клетки, частично связываясь с внеклеточным матриксом.

Таким образом, в рамках представленного исследования с высоким выходом синтезирован новый флуоресцентный  $\alpha$ -гидроксидифосфонат на основе 1,8-нафталимида для изучения процессов, происходящих в костной ткани.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0003).

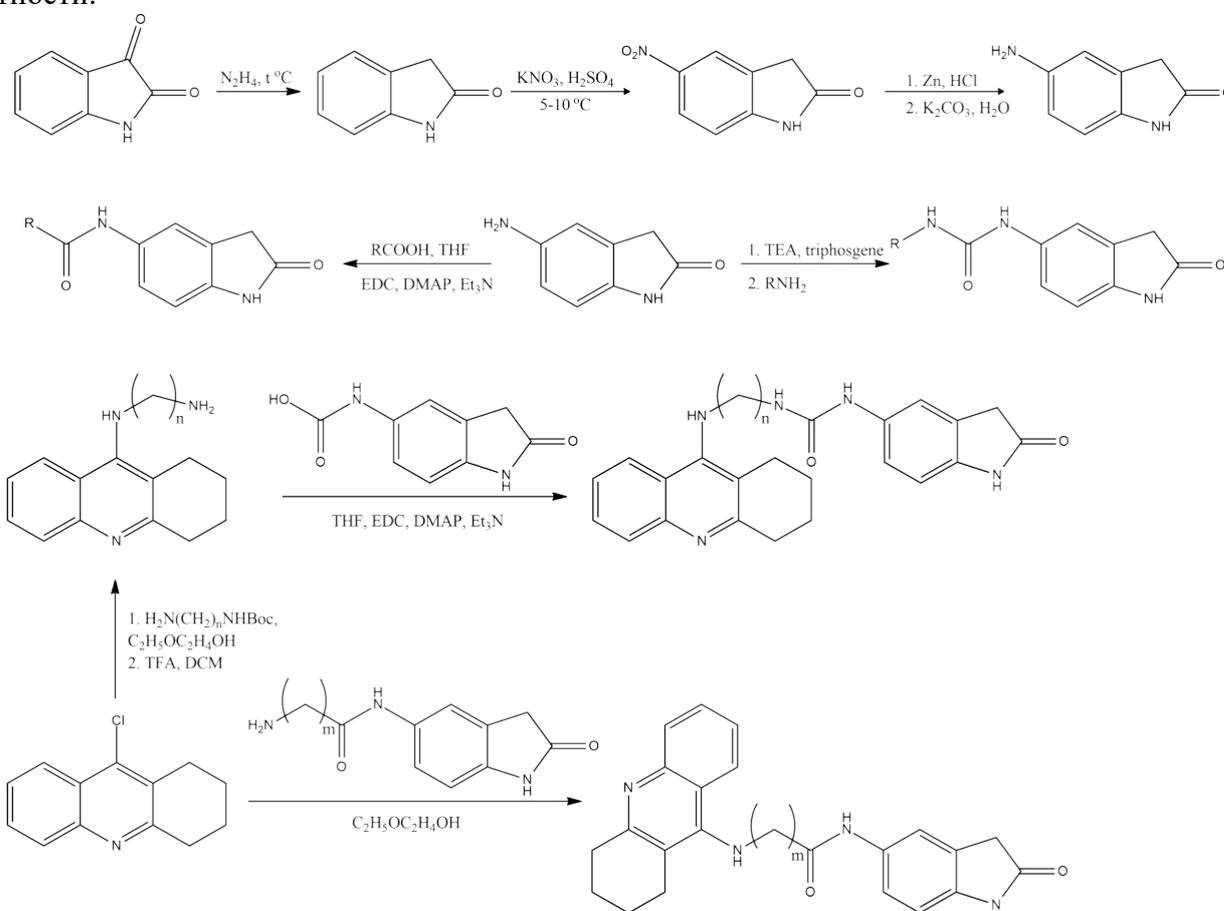


**Дизайн и синтез новых ингибиторов холинэстераз на основе конъюгатов оксиндола****Бойченко И.В., Целоусов М.В., Егорова Е.С.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [ivan.boychenko@bk.ru](mailto:ivan.boychenko@bk.ru)

Такрин – одобренное FDA средство для борьбы с болезнью Альцгеймера, выведенное из оборота ввиду высокой гепатотоксичности продуктов его метаболизма. Несмотря на гепатотоксичность такрина, он является перспективным скаффолдом для создания ингибиторов холинэстераз, поскольку модификация аминогруппы снижает гепатотоксичность такрина [1]. Самый распространенный вариант такой модификации – создание конъюгата с другой молекулой, где аминогруппа такрина входит в состав линкера [2]. В качестве второй молекулы для создания конъюгата мы выбрали 2-оксиндол ввиду биогенности скаффолда индола, а также синтетической доступности и высокой антиоксидантной активности производных оксиндола, 5-амино-2-оксиндола в частности.

Схема 2. Получение конъюгатов такрина и 5-амино-2-оксиндола,  $n = 2,3,4,6$ ;  $m = 1,3$ 

На основании данных молекулярного моделирования был осуществлен синтез серии конъюгатов такрина с 5-амино-2-оксиндолом с различным типом линкирования.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект 22-13-00228).

**Литература**

1. Wu W.Y. et al. Novel multitarget-directed tacrine derivatives as potential candidates for the treatment of alzheimer's disease // Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry. Taylor and Francis Ltd, 2016. Vol. 32, № 1. P. 572–587.
2. Bublely A. et al. Tacrine-Based Hybrids: Past, Present, and Future // International Journal of Molecular Sciences. MDPI, 2023. Vol. 24, № 2.

## Синтез и противовирусная активность водорастворимых производных фуллерена с присоединенными остатками амидов аминокислот

Большакова В.С., Краевая О.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [valeriya.bolshakova.01@mail.ru](mailto:valeriya.bolshakova.01@mail.ru)

Фуллерены нашли свое применение во многих областях нашей жизни, в том числе в медицине. Водорастворимые производные фуллерена, содержащие в своем составе аминокислотные группы, являются одними из наиболее перспективных. Эти соединения были исследованы в качестве материалов для доставки лекарств, перспективных кандидатов в лекарственные средства с противоопухолевой и нейропротекторной активностью, антиоксидантными, антибактериальными и противовирусными свойствами.

Недавно нами был разработан новый подход к синтезу производных фуллерена, содержащих аминокислотные остатки, путем ацилирования трет-бутиловых эфиров аминокислот хлорангидридом на основе фуллерена, образующимся *in situ* [1]. Условия данной реакции не накладывают ограничения на структуру аминокислоты, а также позволяют получать производные фуллерена  $C_{60}R_5X$  с различными X (Cl, H, Alk) в качестве шестого адденда. Однако соединения, синтезированные по данному методу, требуют дополнительной хроматографической очистки и последующего снятия защитных групп. Кроме того получение исходных трет-бутиловых эфиров аминокислот является довольно сложной и трудоемкой синтетической задачей. В рамках этой работы будет обсуждаться усовершенствованный метод синтеза подобных производных фуллерена, предполагающий получение триметилсилилового эфира аминокислоты и его последующее добавление к хлорангидриду на основе фуллерена, образующегося *in situ*. Данный метод позволил нам синтезировать производные, не требующие дополнительной очистки или гидролиза сложноэфирных групп. Это значительно упростило выделение продуктов и сократило количество стадий для получения водорастворимых производных фуллерена. Нами было синтезировано более 30 ранее неизвестных соединений, которые были превращены в водорастворимые калиевые соли. Синтезированные производные продемонстрировали выраженную противовирусную активность в отношении вируса гриппа A/Puerto Rico/8/34 (H1N1).

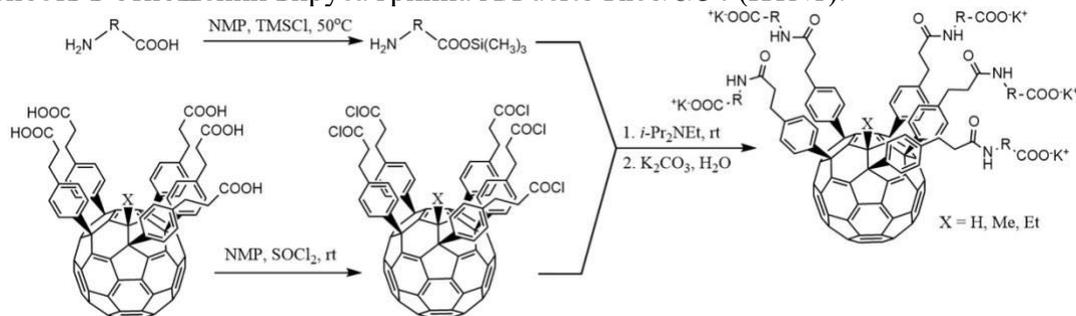


Схема 1. Синтез производных фуллерена с присоединенными остатками амидов аминокислот

Работа по синтезу производных фуллерена выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-43-08005).

### Литература

1. Bolshakova V. S., Sinegubova E. O., Esaulkova Y. L., Peregudov A. S., Khakina E. A., Slesarenko N. A., Shestakov A. F., Zarubaev V. V., Troshin P. A., Kraevaya O. A. Facile synthesis of amino acid decorated water-soluble fullerene derivatives with anti-influenza activity // Chin. J. Chem. 2023. Vol. 41. P. 1803-1808.

## Производные природных хлоринов для создания карбоксилатных комплексов Pt для комбинированной противоопухолевой терапии

*Боржицкая Е.О., Кожанова Д.С.*

*Студент, 3 курс бакалавриата*

*Институт тонких химических технологий, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*

*E-mail: 6110572@rambler.ru*

Химиотерапия остается доминирующим методом лечения многих видов рака на разных стадиях. Однако во многих случаях опухолевые клетки развивают лекарственную устойчивость и становятся невосприимчивыми к химиотерапии. Это диктует потребность в изучении и внедрении альтернативных методов лечения.[1] Также большой проблемой является высокая токсичность лекарственных препаратов для химиотерапии и связанные с ней побочные эффекты. Фотодинамическая терапия (ФДТ) стала эффективным методом лечения различных злокачественных новообразований и опухолей. При ФДТ фотохимическое взаимодействие света, фотосенсибилизатора (ФС) и молекулярного кислорода приводит к образованию активных форм кислорода (АФК), которые вызывают гибель клеток. Комбинированная терапия с использованием ФДТ и химиотерапии может способствовать синергетическому эффекту в борьбе с этим заболеванием, устранению лекарственной устойчивости и повышению эффективности лечения рака.

Препараты на основе комплексов Pt(II) и Pt(IV), такие как цисплатин и карбоплатин, хорошо зарекомендовали себя в лечении некоторых видов опухолей. Их механизм действия включает связывание с пуриновыми основаниями в ДНК, нарушения процесса репликации, а затем апоптоз.[2] Однако, токсичное действие данных препаратов на здоровые клетки привел к развитию данной области и большому разнообразию противоопухолевых препаратов группы Pt. Например, комплексы Pt(IV) - это новый класс препаратов на основе Pt, обладающий меньшей токсичностью и большей устойчивостью.

В данной работе были разработаны подходы для введения нескольких карбоксильных групп на периферию макроциклов различных хлоринов. Все полученные соединения были очищены, и их структура надежно подтверждена комплексом физико-химических методов анализа, включающим  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопию и масс-спектрометрию. Также были получены различные комплексы природных хлоринов с Pt и изучены их физико-химические свойства. Данные соединения имеют большой потенциал для изучения их противоопухолевой активности.

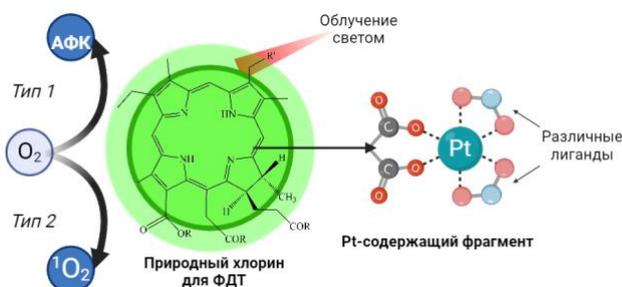


Рисунок 3 Общая концепция работы

### Литература

1. Warszyńska M., Repetowski P., Dąbrowski J. Photodynamic therapy combined with immunotherapy: Recent advances and future research directions // *Coordination Chemistry Reviews*. 2023. Vol. 495. p. 215350
2. Marotta C., Giorgi E., Binacchi F., Cirri D. An overview of recent advancements in anticancer Pt(IV) prodrugs: New smart drug combinations, activation and delivery strategies / *Inorganica Chimica Acta*, 2023 Vol. 548.

## Усовершенствованные подходы к синтезу фторсодержащих тетракис(арил)боратов с использованием металлорганических производных

Бочанов А.В.<sup>1,2</sup>, Приходько С.А.<sup>1</sup>, Адонин Н.Ю.<sup>1</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Институт Катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

Фторсодержащие тетракис(арил)бораты — класс органических соединений, широко известных за счёт своей слабой координационной способности и высокой химической инертности [1]. В настоящее время известно также о применении этих веществ в различных областях катализа (схема 1).

С точки зрения исследования взаимосвязи структуры этих соединений и их химических свойств, интерес представляет синтез тетракис(арил)боратов, отличающихся одним из ароматических заместителей в составе аниона. В настоящей работе предложены два удобных метода синтеза рассматриваемых веществ, подразумевающих генерирование металлорганического интермедиата из исходного полифторарена и его взаимодействие с молекулой арилтрифторбората калия. Преимущество данного подхода по сравнению с существующими литературными методиками [2,3] заключается в применении арилтрифторборатов в качестве источников атомов бора, более удобных в обращении в отличие от использованных ранее триарилборанов.

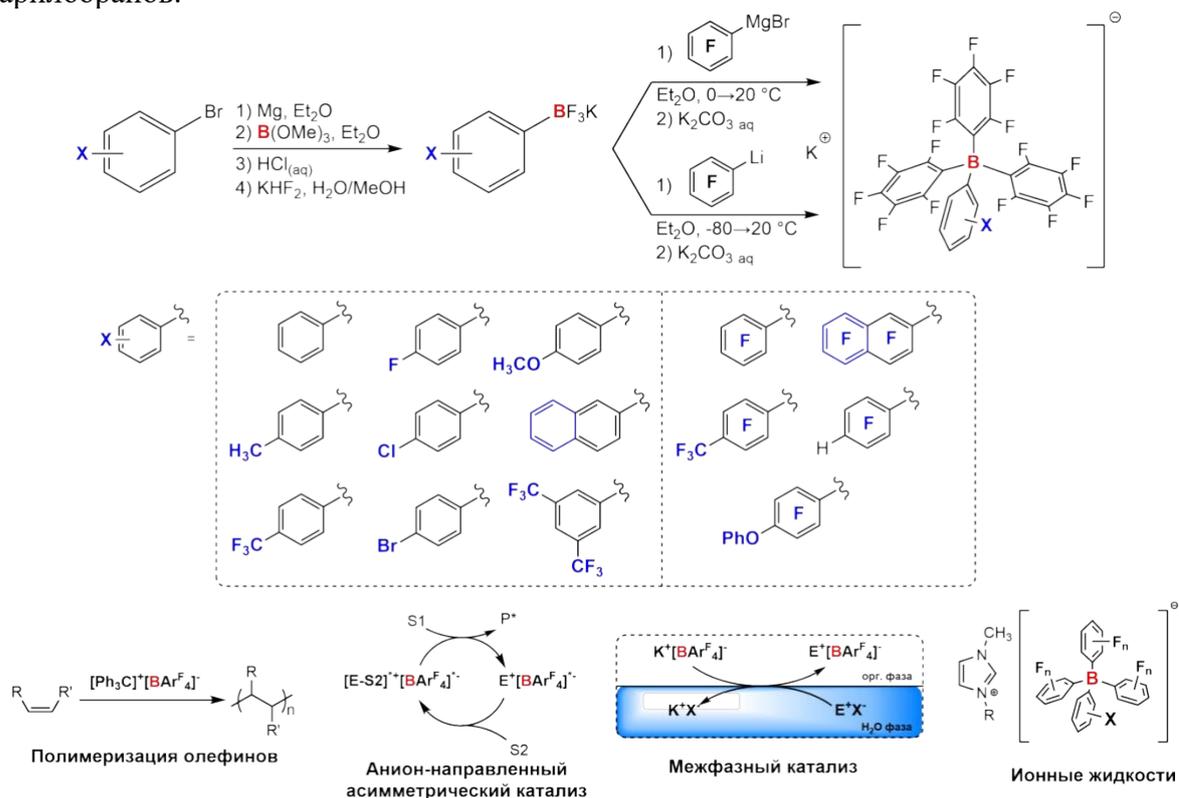


Схема 1. Синтез фторсодержащих тетракис(арил)боратов и их применение в катализе

### Литература

- Chen E. Y. X., Lancaster S. J. Weakly Coordinating Anions: Highly Fluorinated Borates // Comprehensive Inorganic Chemistry. 2013. Т. 1. С. 707-754.
- Iwai K., Mizuhata Y., Tokitoh N. Alkali-Metal-Ion-Centered Sandwich Structures of 4-Bromophenyl[tris(pentafluorophenyl)]borates and Their Synthetic Utility // Organometallics. 2021. Т. 40, № 5. С. 570-577.
- Iwai K., Mizuhata Y., Nakamura T., Goto M., Wakamiya A., Shimakawa Y., Tokitoh N. Solid-state Chromism of Zwitterionic Triarylmethyl Salts // Eur. J. of Inorg. Chem. 2023. Т. 26, № 31. e202300337.

## Реакция Дильса-Альдера бис-фуриланилинов с электронодефицитными алкинами

Буркин Г.М., Аннадурдыева С., Зайцев В.П.

Аспирант, 2 год обучения

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы,  
факультет ФМиЕН, Москва, Россия

E-mail: [1142220141@pfur.ru](mailto:1142220141@pfur.ru)

Настоящее сообщение является продолжением исследований в области двойного [4+2] циклоприсоединения в бис-фуранах с электронодефицитными алкинами в условиях кинетического и термодинамического контроля [1,2]. В данной работе в качестве бис-диенов использовались *N*-сульфарилзамещенные фурилфурфуриланилины **2**. Коллективом авторов планировалось установить границы применимости реакции тандемного циклоприсоединения к бис-фуриланилинам **2**, очертив круг возможных диенофилов, подобрать оптимальные условия для проведения реакции циклоприсоединения и установить строение аддуктов.

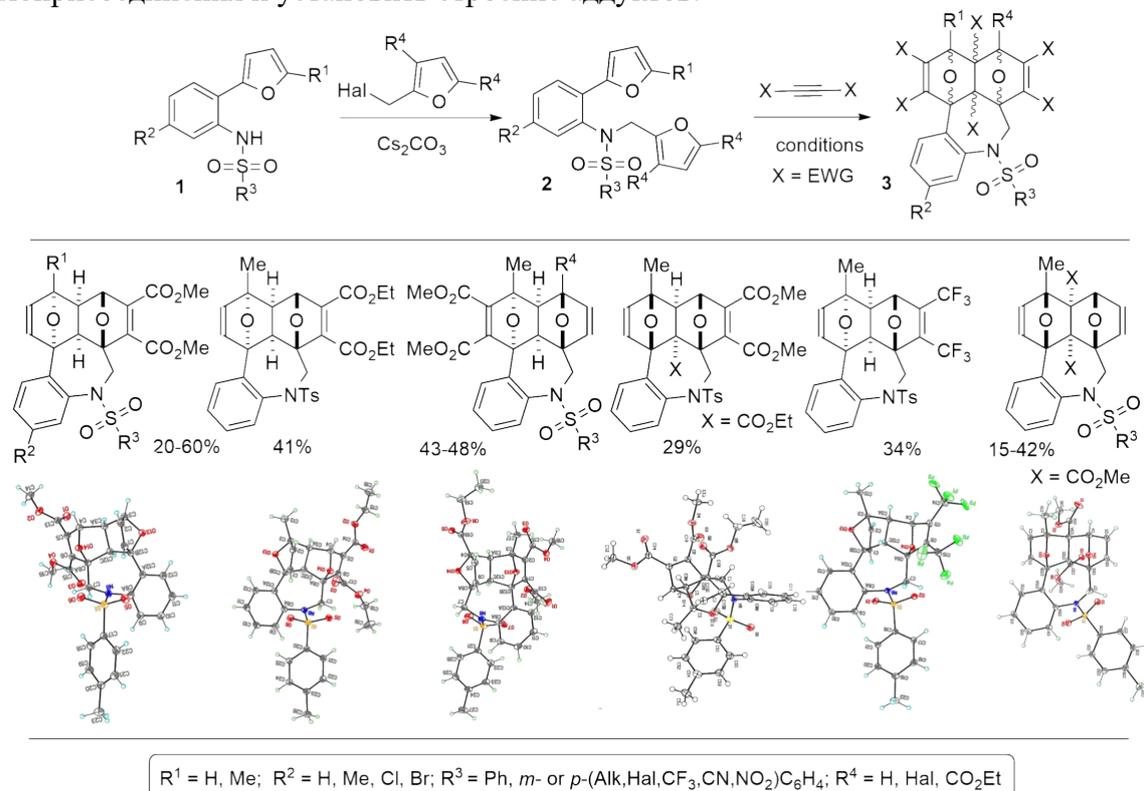


Схема 1. Схема двойного [4+2] циклоприсоединения электронодефицитных алкинов к бис-фуранам **2**.

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 за редким исключением. При проведении реакции в гипербарическом реакторе (10 кбар) образуются продукты типа *пинцет*.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-00127).

### Литература

- 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 // ChemCommun. 2018.Vol. 54.P. 2850-2853.
- 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.

## Азокрасители ряда 2-нафтола в синтезе олигомерных красителей

*Бурмистров О.Д., Масленченко А.Ю.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*РХТУ им. Д.И. Менделеева,*

*Факультет НППМ, Москва, Россия*

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

На основе 3-гидрокси-2-нафтольной кислоты и азотола “ОА” (азосоставляющие), антралиновой и 4-аминобензойной кислот (диазосоставляющие) синтезированы карбоксилсодержащие азокрасители (1а-с), необходимые для получения олигомерных красителей (ОК) (3а-с) при взаимодействии с эпоксиолигомером (2). Красители 1а-с имеют красный цвет, оттенок которого определяется положением полос поглощения и соотношением интенсивностей в ЭСП кетогидразо- (красного, 506-528 нм 1а'-с') и гидроксиазо- (желтого, 400-416 нм 1а-с) таутомеров. Кетогидразонный таутомер в красителях 1а-с стабилизируется за счет различных вариантов ВМВС Н-О типа. Соотношение интенсивностей кетогидразо- и гидроксиазотаутомеров по данным ЭСП оценивается как 3:1, что определяет красный цвет растворов [1].

Красители 1а-с вступают во взаимодействие (контроль ТСХ), не требующее растворителя, при 160°C с олигомером 2, полученным из эпоксидной смолы и канифоли и имеющим эпоксидное число 5,3%. Соответствующие ОК использованы при крашении ПВХ по стандартной методике. Получены равномерные, устойчивые к миграции окраски, цвет визуально близкий к красному обеспечивают для ПВХ все три ОК. Таким образом, взаимодействие карбоксильных групп в азокрасителях 1а-с с эпоксиолигомером (т.е. их превращение в сложноэфирные группы) для исследованных соединений практически не влияет на цвет, определяемый соотношением указанных выше таутомеров.

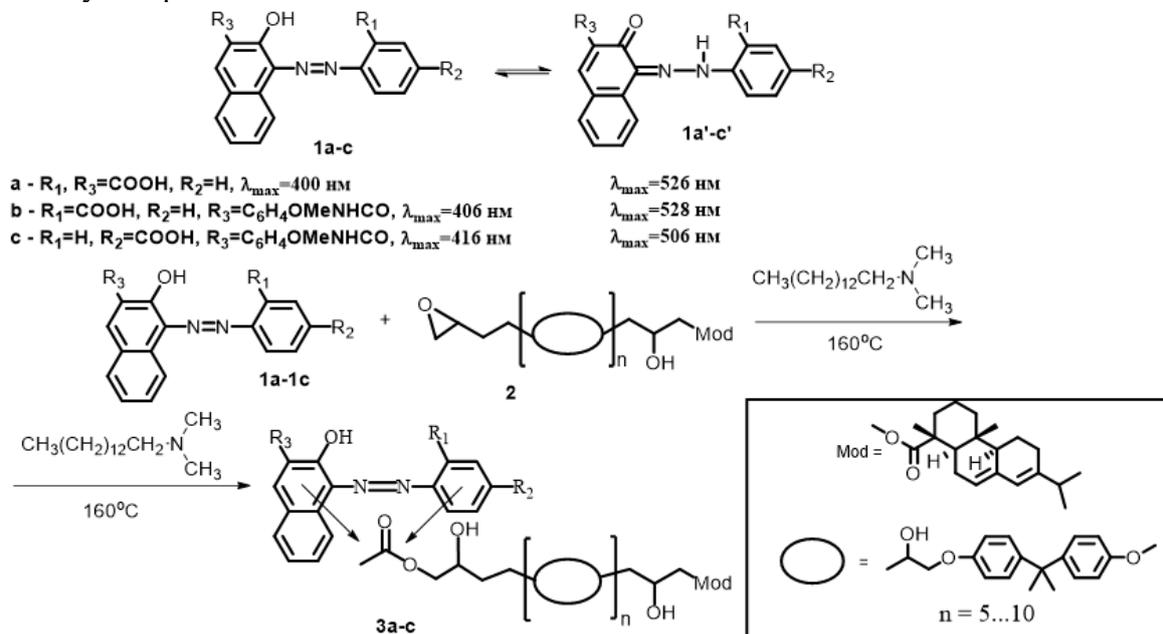


Схема №1. Получение 3а-с на основе изучаемых азо-красителей.

### Литература

1. R. Jameel Mhessn. Synthesis and Characterization of azo dyes para red and new derivatives // Journal of Chemistry. – 2012. – V. 9 (1). – 7 p.

## Синтез и изучение оптических свойств новых аксиально-замещенных субпорфиразинов бора

Бурцев И.Д.<sup>1</sup>, Еремеев Р.О.<sup>2</sup>, Антаньязов М.Р.<sup>2</sup>, Кузьмин В.А.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д.4

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1

<sup>3</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, Россия, Москва, Каширское шоссе, д. 31

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

Фотосенсибилизаторы и флуорофоры на основе пиррол-содержащих макрогетероциклов находят применение в разнообразных областях органической электроники и медицинской химии. Порфирины и фталоцианины используются для создания фотоактивных слоев солнечных батарей и сенсоров, используются в фотокатализе. Способность флуоресцировать и одновременно генерировать активные формы кислорода позволили использовать данные соединения в тераностике онкологических заболеваний и лечении бактериальных инфекций. Основной проблемой плоских тетрапиррольных макроциклов является склонность к агрегации. Использование неплоских трипиррольных макроциклов – субпорфиразинов бора позволяет снизить агрегацию в растворе. В качестве объекта исследования выбраны аннелированные пиразиновыми фрагментами субпорфиразины бора. Введение электронодефицитного пиразинового фрагмента обеспечивает устойчивость соединения к фотоокислению. Основной задачей являлась функционализация аксиального положения субпорфиразинов для дальнейшего изучения зависимости структура-фотохимические свойства.

На первой стадии получения целевых молекул проведен темплатный синтез субпорфиразинового макрокольца с использованием трихлорида бора (Схема 1). Полученные макроциклы 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 различные спирты, вода, фенол (Схема 1).

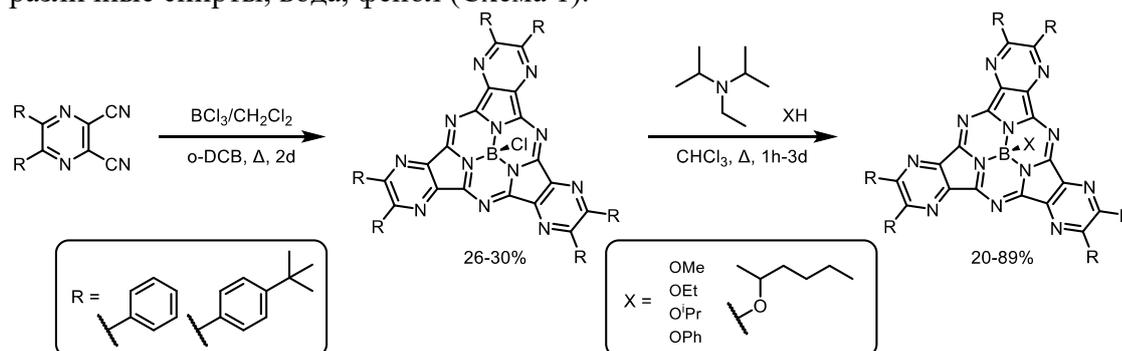


Схема 1. Синтез целевых субпорфиразинов бора

Структуры и чистота полученных соединений подтверждены методами ЯМР-спектроскопии (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>11</sup>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.

## Новые аналоги карбоплатина на основе алкилпиразолов в качестве лигандов-носителей. Синтез и антипролиферативная активность

Буслаев Д.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

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

Препараты платины занимают лидирующие позиции в химиотерапии рака. Они обладают высокой антипролиферативной активностью, но их применение ограничено появлением серьезных побочных эффектов из-за низкой селективности, высокой общей токсичности, а также формированием резистентности. С целью преодоления ограничений, связанных с недостатками известных препаратов платины, активно разрабатываются новые стратегии создания платиносодержащих препаратов для лечения опухолей различных типов.

В последних работах нашей научной группы было показано, что создание аналогов цисплатина за счет замены лигандов-носителей на N-алкилпиразолы приводит к увеличению антипролиферативной активности, причем в ряде случаев мишенью данных комплексов является кинезин Eg5 [1]. Было установлено, что модификация уходящей группы карбоплатина путем введения в циклобутановый фрагмент бензилокси-заместителя приводит к понижению цитотоксичности, а введение гидрофобного углеводородного радикала приводит к появлению выраженной антипролиферативной активности [2].

В рамках настоящей работы были синтезированы три серии комплексов платины (II) - новых аналогов карбоплатина, содержащих в качестве лигандов-носителей замещенные пиразолы и производные 3-гидроксициклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты в качестве лиганда-уходящей группы.

Было установлено, что комплекс **2a** с бензилоксизаместителем в циклобутановом фрагменте уходящей группы не обладает антипролиферативной активностью, а комплекс **2b**, в котором уходящая группа модифицирована липофильным заместителем  $C_{11}H_{23}C(O)-$  проявляет существенную цитотоксичность на ряде клеточных линий.

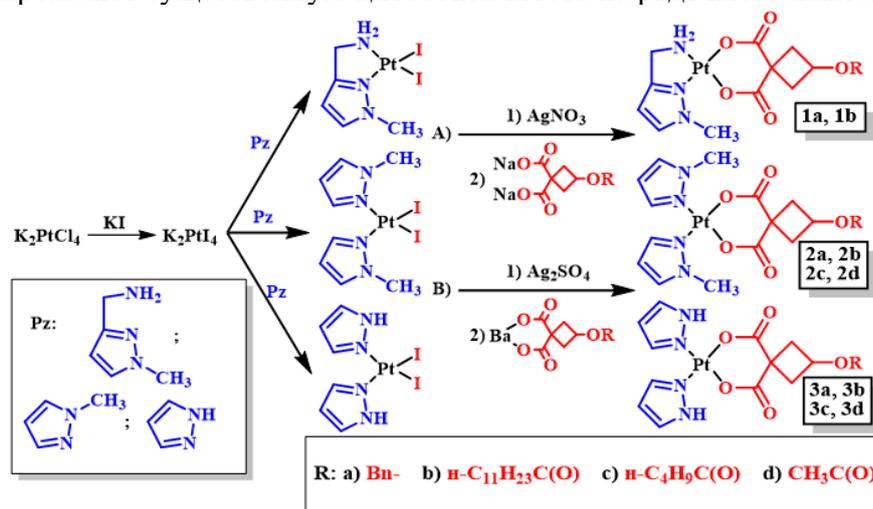


Рис. 1. Схема синтеза карбоксилатных платиновых комплексов на основе пиразола  
Работа выполнена в рамках государственного задания № 121021000105-7.

### Литература

- Kasparova J.; Kostrhunova H.; Logvinov A.A.; Temnov V.V.; Borisova N.E.; Podrugina T.A.// J. Bioinorg. Chem., 2022, 2022, №1717200.
- 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.



## Получение и домино-трансформации под действием протонных кислот аддуктов 1-метил-1,4,5,6-тетрагидропиримидинов и метилпропиолата

Вакуленко С.И., Смирнова А.С., Голанцов Н.Е.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы,  
факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

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

Ранее нашей научной группой были обнаружены новые домино-реакции 2-имидазолинов и терминальных электронодефицитных алкинов [1]. Целью данной работы является изучение взаимодействия 1,4,5,6-тетрагидропиримидинов **1** с метиловым эфиром пропиоловой кислоты. Исходные циклические амидины **1** были получены конденсацией ароматических альдегидов с *N*-метил-1,3-диаминопропаном и последующим окислением йодом (Схема 1). Дальнейшее взаимодействие с метилпропиолатом приводило к аддуктам **2** в результате псевдотрёхкомпонентной реакции.

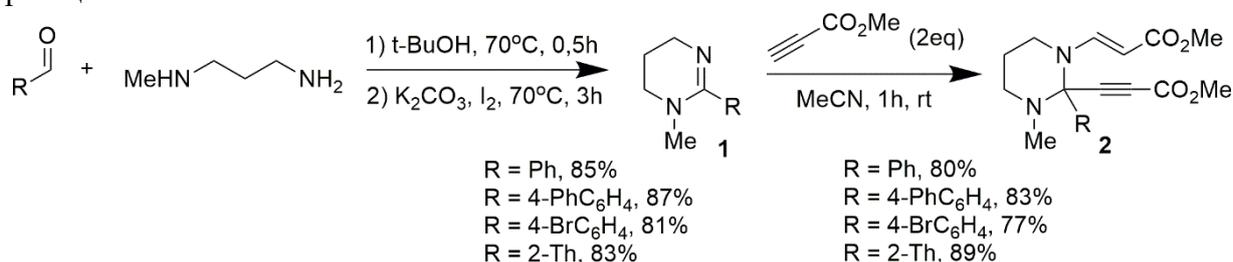


Схема 1. Синтез 1,2,2,3-тетразамещенных-1,4,5,6-тетрагидропиримидинов

Нами было обнаружено, что полученные аддукты **2** весьма легко претерпевают домино-трансформацию в бициклические производные **3** при выдерживании в течение суток на силикагеле или в присутствии 5-10 экв. AcOH. При этом образуется таутомерная смесь пиридопиримидинов **3a** и **3b** в соотношении ~ 1:3. Обработка этой смеси сильной кислотой (TFA, HBF<sub>4</sub>) приводит к раскрытию насыщенного гетероциклического фрагмента с образованием пиридиниевых солей **4** (Схема 2).

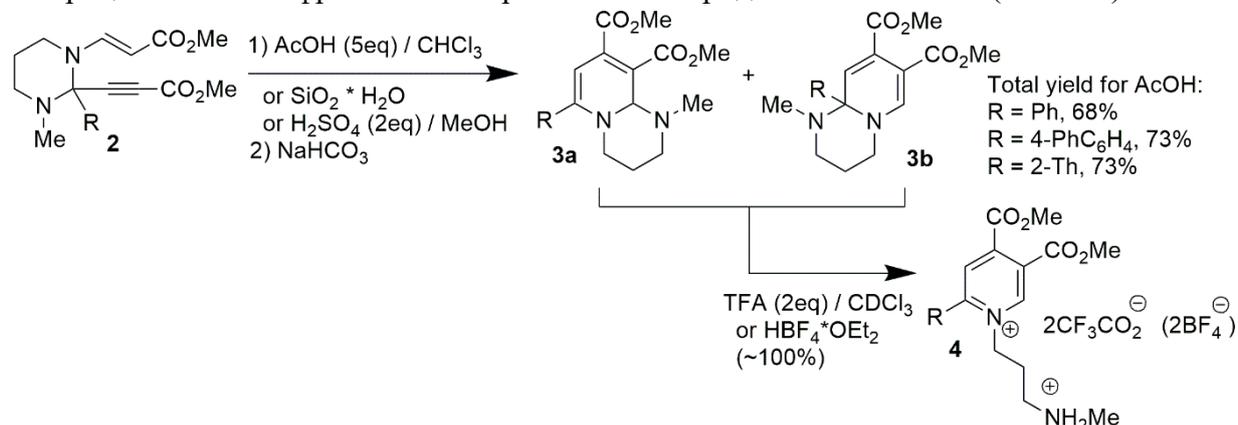


Схема 2. Получение полизамещённых пиридиниевых солей

Таким образом, нами было показано, что 1-метил-1,4,5,6-тетрагидропиримидины реагируют с метилпропиолатом с образованием производных гексагидропиримидина, содержащих в качестве заместителей фрагменты акриловой и пропиоловой кислот. Данные аддукты могут быть с лёгкостью превращены в производные пиридопиримидина и пиридиниевые соли под действием протонных кислот.

### Литература

1. Nikita E. Golantsov, Alexandra S. Golubenkova, Alexey A. Festa, Alexey V. Varlamov, and Leonid G. Voskressensky; 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. – p. 3242-3253.



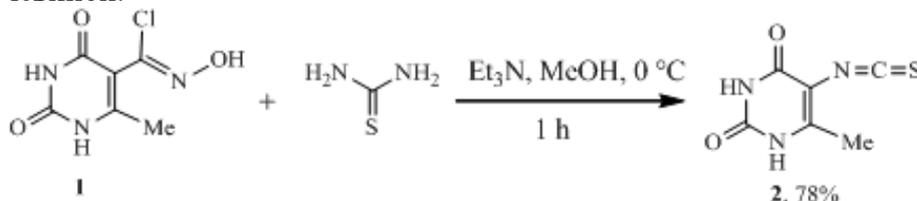
**Первый синтез 5-изотиоцианата 6-метилурацила****Валева А.А.<sup>1</sup>, Черникова И.Б.<sup>2</sup>, Юнусов М.С.<sup>2</sup>**

Студент, 1 курса магистратуры

<sup>1</sup>Уфимский университет науки и технологий, Стерлитамакский филиал,  
химический факультет, Стерлитамак, Россия<sup>2</sup>Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, РоссияE-mail: [chernikovaib@anrb.ru](mailto:chernikovaib@anrb.ru)

Урацил является важнейшим компонентом нуклеиновых кислот [1]. Помимо этого, многие из производных урацила, используются в медицинской практике в качестве препаратов с доказанной эффективностью, в том числе при лечении SARS-CoV-2 (COVID-19) [2]. Также, особое внимание химиков-синтетиков уделяется исследованию гибридных структур, содержащих 2 и более фармакофорные группы. Таким образом, модификация урацила перспективна в плане получения ксенобиотиков, способных вовлекаться в синтез РНК или нарушая пиримидиновый обмен влиять на активность ферментов, участвующих в синтезе нуклеиновых кислот.

Ранее нами было показано, что хлорангидрид гидроксимовой кислоты (**1**) (Схема 1) в присутствии Et<sub>3</sub>N превращается в N-окись нитрила, которая вступает в реакцию с аминами, спиртами и непредельными соединениями [3-4]. В ходе дальнейшей работы мы обнаружили необычное взаимодействие хлорангидрида гидроксимовой кислоты **1** с аллилтиомочевинной.

Схема 1. Синтез 5-изотиоцианат-6-метилурацила **2**

Данные элементного анализа **3** соответствуют брутто-формуле C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S, что подтверждается наличием в масс-спектре отрицательных ионов пика иона максимальной интенсивности с m/z 182.0022, обусловленного ионом [M-1]<sup>-</sup> состава C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C продукта имеются все сигналы C6-метилурацильного фрагмента. Учитывая элементный состав продукта и наличия в нем 6-метилурацила, остается фрагмент состава NCS, что может соответствовать либо изотиоцианатной, либо тиоцианатной группе.

Структура соединения **2** и отнесения сигналов ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>15</sup>N были установлены с использованием двумерных корреляционных спектров {<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C} и {<sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N} HSQC и НМВС в растворе ДМОС-*d*6. Положение всех углеродных сигналов 6-метилурацильного ядра установлено на основании {<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C} НМВС кросс-пиков. Положение сигнала при δс 144.94 м.д. в заместителе при C<sup>5</sup> и его слабая, за счет квадрупольного уширения на <sup>14</sup>N, интенсивность, указывает на изотиоцианатную группу. Полученные нами результаты подтверждают наличие в соединении **2** изотиоцианатной группы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по теме № 122031400260-7.

**Литература**

1. Krokhan N.E., Drablos F., Slupphaug G. Uracil in DNA--occurrence, consequences and repair // *Oncogene*. 2002. Vol. 21. P. 8935-8948.
2. Pagliano P., Sellitto C., Ascione T., Scarpati G., Folliero V., Piazza O., Franci G., Filippelli A., Conti V. The preclinical discovery and development of molnupiravir for the treatment of SARS-CoV-2 (COVID-19). // *Expert Opin. Drug Discov.* 2022, Vol. 17. P. 1299-1311.
3. Черникова И.Б., Хурсан С.Л., Спирихин Л.В., Юнусов М.С. Химические свойства 5-карбальдоксим-6-метилурацила. // *Журн. Орг. Хим.* 2019. Т. 55. С. 1367-1375.
4. Черникова И.Б., Юнусов М.С., Лобов А.Н. Синтез 2-изоксазолинов и изоксазола, содержащих фрагменты урацила. // *Журн. Орг. Хим.*, 2023. Т. 59. С. 824-828.



**Синтез органических пероксидов в условиях фоторедокс-катализа**  
**Варфоломеев М.А.<sup>1,2</sup>, Скокова К.В.<sup>1</sup>, Фоменков Д.И.<sup>1</sup>, Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>**

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт органической химии Н.Д. Зелинского РАН, Россия, 119991, Москва,  
Ленинский проспект, д. 47

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047,  
Москва, Миусская площадь, д. 9

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

Органические пероксиды широко используются в качестве инициаторов полимеризации [1], дезинфицирующих и отбеливающих средств. Вместе с тем, открытие ряда биологически активных органических пероксидов, таких как артемизинин или аскаридол [2], положило начало развитию новой области применения пероксидов в качестве действующих веществ лекарственных препаратов.

Существующие подходы к реакциям пероксидирования основаны на использовании пероксида в качестве нуклеофила [3] или генерации пероксильных радикалов [4]. Генерация данных радикалов осуществляется при нагревании, под действием солей металлов переменной валентности или йода и его соединений. Однако, вышеописанные методы являются энергозатратными или требуют утилизации большого количества отходов. Этих недостатков лишены фотохимические методы. Ранее, фотокаталитический подход к синтезу не рассматривался как перспективный в связи с представлениями о низкой стабильности связи О-О под действием видимого света. Это делает разработку методов данного синтеза органических пероксидов актуальной задачей.

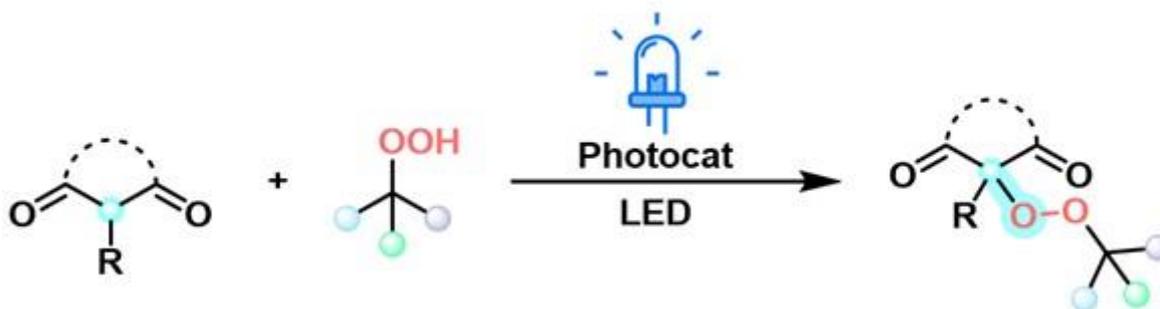


Рис. 4. Реакции введения пероксидного фрагмента в молекулу под действием видимого света и фотокатализатора

Нашей исследовательской группой открыт фотокаталитический процесс окислительного С-О сочетания гидропероксидов с 1,3-дикарбонильными соединениями и их гетероциклическими аналогами с использованием органических красителей в качестве фотокатализаторов. Преимуществом данного подхода является сведение к минимуму количества образующихся отходов, вследствие отсутствия необходимости использования солей переходных металлов.

#### Литература

1. E. T. Denisov, T. G. Denisova, T. S. Pokidova, Handbook of Free Radical Initiators, John Wiley and Sons, Inc., 2005, 904.
2. Vil' V. A. et al. Peroxides with anthelmintic, antiprotozoal, fungicidal and antiviral bioactivity: properties, synthesis and reactions //Molecules. – 2017. – Т. 22. – №. 11. – С. 1881.
3. Vakhitova L. N. et al. Peroxysolvates of carbamide and sodium carbonate in the nucleophilic decomposition of paraoxon //Theoretical and Experimental Chemistry. – 2011. – Т. 47. – С. 225-231.
4. Ingold K. U. Peroxy radicals //Accounts of Chemical Research. – 1969. – Т. 2. – №. 1. – С. 1-9.

## Настройка каталитических свойств комплексов типа Ховейды-Граббса за счёт введения полидентатных хелатирующих бензилиденовых лигандов

Васильев К.А., Антонова А.С., Волчков Н.С., Логвиненко Н.А., Зубков Ф.И.

Студент, 2 курс магистратуры

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: [kivi404@ya.ru](mailto:kivi404@ya.ru)

В данной исследовательской работе предлагается комплексный подход к синтезу новых катализаторов типа Ховейды-Граббса с шестичленным хелатным циклом, в котором рутений координирован с тридентатными лигандами, для изучения влияния их строения на каталитические свойства. В качестве новых полидентатных хелатирующих лигандов использовались, синтезированные ранее, производные 2-((2-винилбензил)амино)ацетамида. Для «сборки» металлокомплексов производные стиролов вводили в реакции с инденилиденовым комплексом в инертной атмосфере аргона при нагревании в абсолютном толуоле (Схема 1).

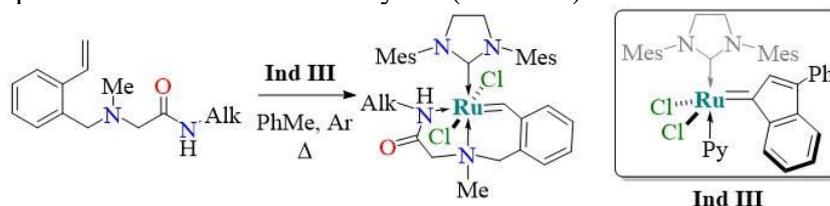


Схема 1. Синтез хелатных комплексов рутения.

На заключительном этапе исследования была проверена каталитическая активность комплексов в модельных реакциях метатезиса, в частности, в реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) и в реакции метатезиса с закрытием цикла (RCM) (Схема 2). Интересно отметить, что катализаторы оказались неактивны в RCM при комнатной температуре.

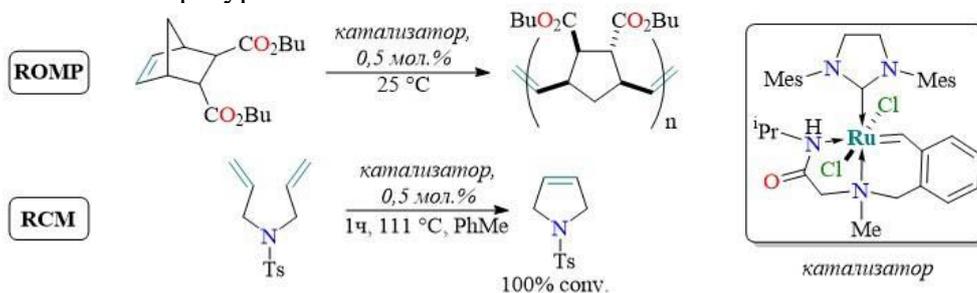


Схема 2. Метатезис с раскрытием цикла и полимеризацией.

С практической точки зрения полученные комплексы проявляют свойства, востребованные в промышленных процессах полимеризации алкенов: устойчивость к кислороду воздуха, следовым количествам влаги и толерантность к разнообразным функциональным группам в субстратах [1].

Приношу благодарность ведущему научному сотруднику Лаборатории полимерных продуктов и полимерных присадок Объединенного центра исследований и разработок корпорации Роснефть к.х.н. Полянскому К.Б.

### Литература

1. Cater H.L. et al. User Guide to Ring-Opening Metathesis Polymerization of *endo* - Norbornene Monomers with Chelated Initiators // *Macromolecules*. 2022. Vol. 55, № 15. P. 6671–6679.



## Новые комплексы Pt(II) на основе 1Н-алкилпиразолов в качестве лигандов-носителей

Васильева А.М.

Студент, 4 курс специалитета

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

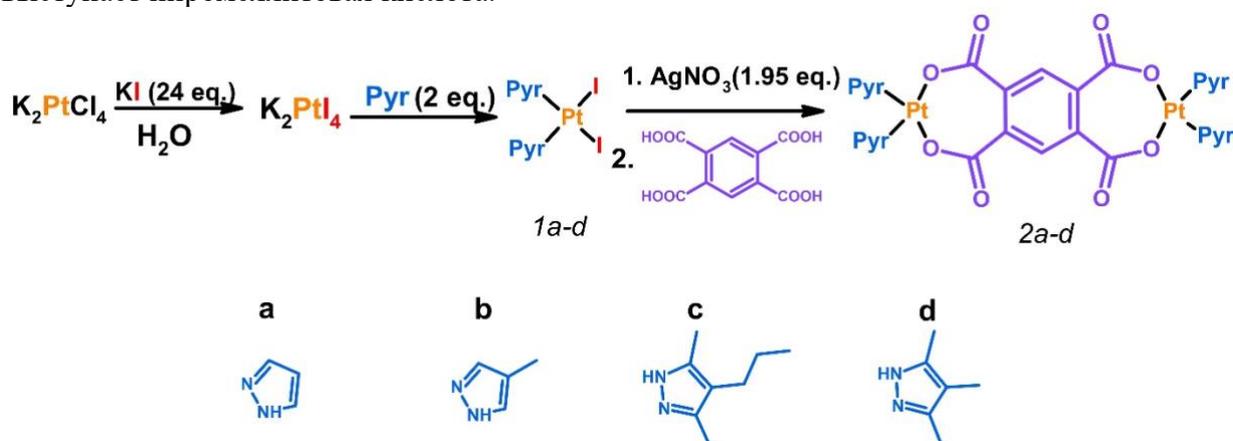
E-mail: [alisa17032002@mail.ru](mailto:alisa17032002@mail.ru)

Препараты на основе комплексов платины, цисплатин, карбоплатин, оксалиплатин, являются эффективными химиотерапевтическими агентами для лечения широкого круга онкологических заболеваний. Несмотря на высокую антипролиферативную активность одобренных к использованию платиносодержащих соединений актуальной задачей является создание новых аналогов, способных преодолеть ряд существенных недостатков: низкую селективность, и как следствие высокую токсичность, развитие клеточной резистентности, а также с целью увеличения активности для типов раковых клеток, нечувствительных к препаратам платины первых поколений.

В литературе описаны различные подходы к созданию новых препаратов платины с улучшенным профилем эффективности. Стратегия дизайна полиядерных платиновых комплексов является перспективным направлением для синтеза новых препаратов платины проявляющих высокую цитотоксичность к клеткам, которые устойчивы к действию цисплатина [1].

Ранее в работах нашей научной группы было показано, что использование алкилпиразолов в качестве лигандов-носителей в комплексах платины (II) позволяет создавать новые аналоги цисплатина, обладающие высокой цитотоксичностью [2].

В рамках данной работы была синтезирована серия новых аналогов цисплатина на основе 1Н-алкилпиразолов в качестве лигандов-носителей и иодид-анионов в качестве уходящих групп. На основе полученных моноядерных комплексов была создана серия новых биядерных комплексов платины (II), в которых линкером – уходящей группой выступает пиромеллитовая кислота.



Работа выполнена в рамках государственного задания № 121021000105-7.

### Литература

1. Kun Peng, Bing-Bing Liang, Wenting Liu, Zong-Wan Mao// Coordination Chemistry Reviews, 2021, 449, 214210.
2. Kasparova J.; Kostrhunova H.; Logvinov A.A.; Temnov V.V.; Borisova N.E.; Podrugina T.A.// J. Bioinorg. Chem., 2022, 2022, №1717200.



**Домино-реакции 3-(алкинил)индол-2-карбонитрилов со спиртами и СН-кислотами, катализируемые солями серебра****Васильева Е.А., Демидов С.А., Миронов Ю.Ю., Феста А.А.***Студент, 4 курс бакалавриата**Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы,  
Москва, Россия**E-mail: [evgesha.vasileva.02@mail.ru](mailto:evgesha.vasileva.02@mail.ru)*

Карболины и карбазолы входят в состав большого числа природных соединений. Данные алкалоиды широко распространены в природе, включая различные растения, насекомых, млекопитающих, а также ткани и жидкости организма человека. Эти соединения представляют большой интерес в связи с их разнообразной биологической активностью, поэтому эффективный синтез производных этих систем вызывает интерес исследователей.

Было обнаружено, что алкилнитрилы реагируют со спиртами посредством имидат-алкиновой домино-циклизации. Катализируемая основаниями алкин-имидатная домино последовательность была использована на 3-алкинил-индол-2-карбонитрилах для синтеза 1-алкокси-β-карболинов с выходами 67–82 %. Реакция катализируется солями серебра и основаниями, идет в широком субстратном диапазоне, позволяя получать целевые соединения с высокими выходами атом-экономичным способом.

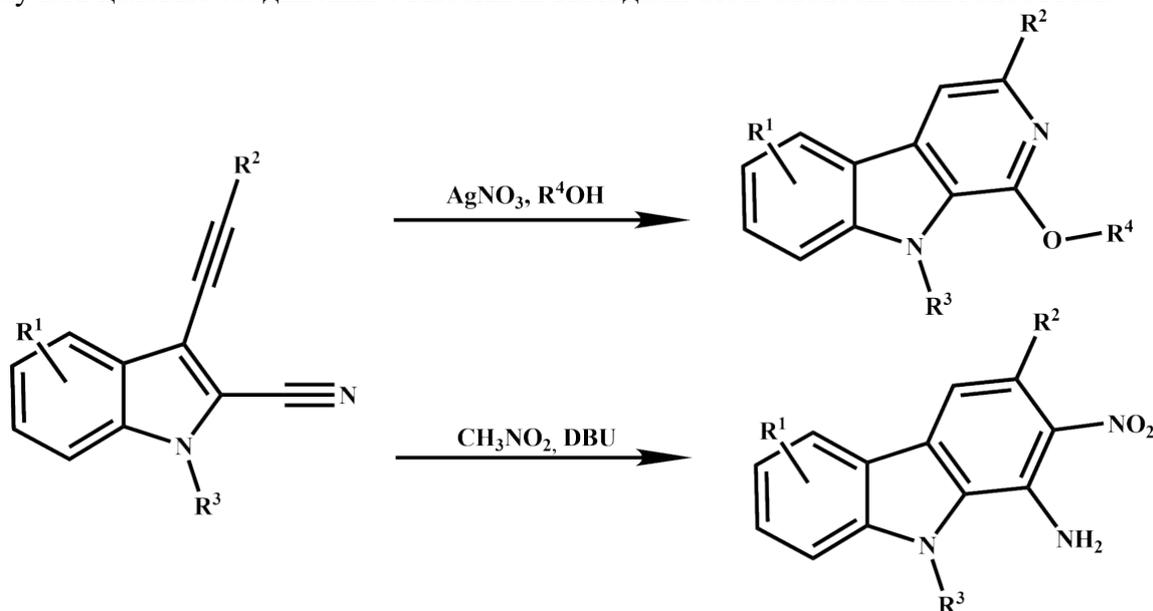


Схема 1. Схема домино-реакции алкилнитрилов со спиртами в присутствии солей серебра и с СН-кислотами при DBU.

Также нами были получены карбазолы с различными заместителями в результате домино-рекции 3-(алкинил)индол-2-карбонитрилов с нитрометаном.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ по проекту № 22-13-00038.*

## Синтез и свойства продуктов окисления тиоэфиров, содержащих фрагмент 1,2,4-оксадиазола

Васильева Е.А.,<sup>1,2</sup> Сидоренко Е.О.,<sup>2</sup> Яблокова Л.М.<sup>2</sup>

Аспирант 2 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)

Исследование посвящено синтезу тиоэфиров, содержащих фрагмент 1,2,4-оксадиазола, и продуктов их окисления. Тиоэфиры получали путем алкилирования 4-фтортиофенола, 2-меркаптобензоксазола и 5-метокси-2-меркаптобензимидазола 5-(хлорметил)-3-арил-1,2,4-оксадиазолами (Рис. 1)

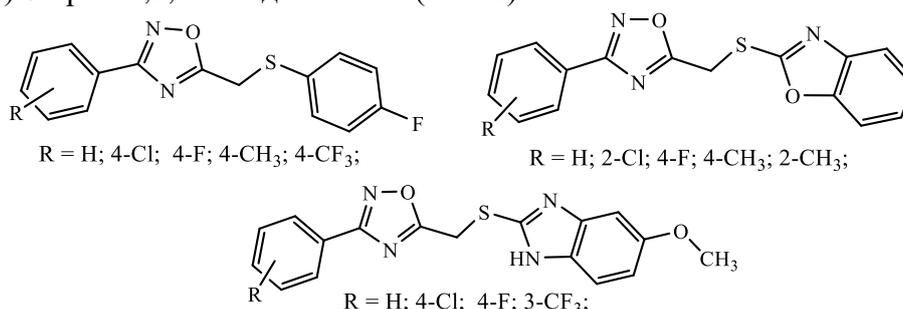


Рис.1. Структурные формулы тиоэфиров

В ходе эксперимента были отработаны оптимальные условия алкилирования тиолов. Взаимодействие 4-фтортиофенола и 5-метокси-2-меркаптобензимидазола с 5-(хлорметил)-3-арил-1,2,4-оксадиазолами проводили в системе – алкилирующий агент : S-нуклеофил : K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : KI – 1:1:1.5:0.25, реакцию вели в ацетонитриле в течении 24 часов при 20°C. Алкилирование 2-меркаптобензоксазола проводили в системе – алкилирующий агент : S-нуклеофил : ТЭА в соотношении 1:1:1.2, растворитель ацетонитрил, время реакции 4 часа, температура – 20°C. Реакцию останавливали по исчерпанию исходных веществ по ТСХ. Было получено 14 тиоэфиров с выходами 40 – 80%.

Окисление тиоэфиров, содержащих фрагмент 4-фтортиофенола проводили в системе – тиоэфир : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : CH<sub>3</sub>COOH в соотношении 1:4.5:32, было получено 5 сульфонов (Рис.2).

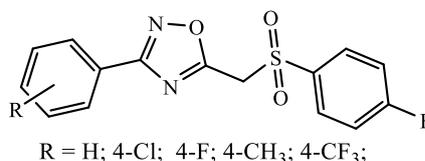


Рис.2. Структура сульфонов, содержащих фрагмент 4-фтортиофенола

Тиоэфиры с фрагментом 5-метокси-2-меркаптобензимидазола окисляли в системе – тиоэфир : м-хлорнадбензойная кислота – 1:2.1 в среде хлороформа. Был установлен факт, что окисление 3-(4-хлорфенил)-5-(((5-метокси-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)тио)метил)-1,2,4-оксадиазола приводит к образованию таутомерных сульфонов (Рис.3), что было подтверждено спектром ЯМР <sup>1</sup>H.

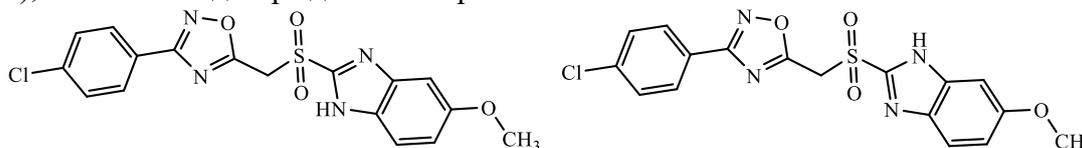


Рис.3. Формулы таутомерных сульфонов

Структура всех полученных соединений была доказана методами ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопии.



## Реакция [3+2]-диполярного циклоприсоединения 1,2,3-триазол *N*-оксидов к аринам

**Васильева М.С., Семенов А.В.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург,  
Петергоф, Университетский проспект, дом 26. Институт химии СПбГУ

E-mail: [st086901@student.spbu.ru](mailto:st086901@student.spbu.ru)

Фенолы, во втором положении которых располагаются азагетероциклические заместители, из-за своих антибактериальных, противовоспалительных, противовирусных и противоопухолевых свойств имеют достаточно широкое применение [1,2]. Это связано с тем, что структуры, содержащие один или два атома азота привлекательны из-за большей полярности, по сравнению с дифенильными аналогами, уже активно использующимися в качестве биологических агентов, по причине возможности нековалентных взаимодействий, таких как водородная связь или  $\pi$ -стэкинг. Однако в литературе упоминается лишь один пример синтеза фенола, содержащего 2-арил-2*H*-1,2,3-триазольный фрагмент в положении 2 [3].

В настоящей работе мы сообщаем о методе синтеза 2-(2-арил-2*H*-1,2,3-триазол-4-ил)фенолов по реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения между 2-арил-2*H*-1,2,3-триазол-*N*-оксидами, выступающими в роли диполей, и арином, который образуется *in situ* из 2-(триметилсилил)фенил трифторметансульфоната (Схема 1). Методика была разработана на основе наиболее распространенных условий проведения аналогичной реакции с участием ближайших аналогов триазолов – пиридинов и пиразолов. Выход 2-(2-арил-2*H*-1,2,3-триазол-4-ил)фенолов в оптимизированных условиях составил 89 %. Также был синтезирован и охарактеризован репрезентативный ряд замещенных фенолов с выходами 45–75 %.

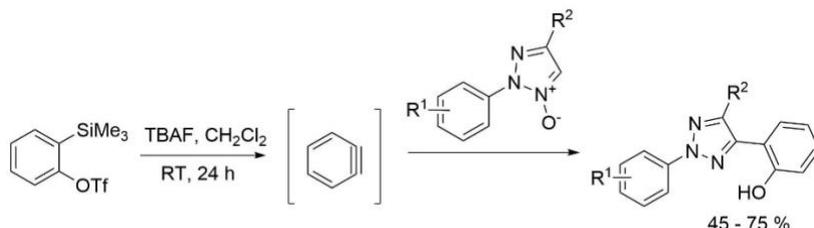


Схема 1. Синтез 2-(2-фенил-2*H*-1,2,3-триазол-4-ил)фенолов

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-73-10031. Все физико-химические измерения проводились в Научном парке Санкт-Петербургского государственного университета.

### Литература

1. Martín-Beltrán C. et al. Arylpyridines, arylpyrimidines and related compounds as potential modulatoragents of the VEGF, hTERT and c-Myc oncogenes // *Bioorg Med Chem*. 2019. Vol. 27, № 5. P. 880–887.
2. Yoon T. et al. 2-Arylpyrimidines: Novel CRF-1 receptor antagonists // *Bioorg Med Chem Lett*. 2008. Vol. 18, № 16. P. 4486–4490.
3. Wittmann H. et al. Synthesen von heterocyclen, 128. Mitt.: Eine Synthese von 1,2,3-Triazolobenzisoxazolderivaten // *Monatshefte for Chemie*. 1969. Vol. 100, № 2. P. 602–609.



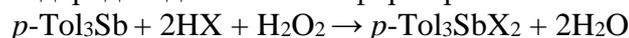
**Синтез и кристаллическая структура ди(*o*-нитробензоата) три-пара-толилсурьмы****Вахитов В.Р.<sup>1</sup>, Гуцин А.В.<sup>1</sup>, Бибикина А.С.<sup>1</sup>, Сомов Н.В.<sup>2</sup>**

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Химический факультет ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия<sup>2</sup>Физический факультет ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, РоссияE-mail: [cj2001@mail.ru](mailto:cj2001@mail.ru)

Дикарбоксилаты триарилсурьмы типа  $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$  проявляют активность против простейших рода *Leishmania*, используются в реакциях кросс-сочетания, находят свое применение в фотолитографии и микроэлектронике, а также вступают в сополимеризацию с органическими мономерами с целью получения металлосодержащих полимеров [1].

Ди(*o*-нитробензоат) три-пара-толилсурьмы синтезирован по реакции окислительного присоединения *орто*-нитробензойной кислоты (2 экв) к *p*- $\text{Tol}_3\text{Sb}$  в присутствии пероксида водорода в диэтиловом эфире при комнатной температуре:

где  $\text{X} = \text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ 

Данное соединение является новым и его структура была впервые подтверждена ИК, ЯМР-спектроскопией и рентгеноструктурным анализом.

Структурный параметр  $\tau$  данного МОС равен 0.64, что свидетельствует о переходной координации атома сурьмы между тригональной бипирамидой ( $\tau = 1$ ) и тетрагональной монопирамидой ( $\tau = 0$ ). Углы в экваториальной плоскости отличаются от идеального значения в  $120^\circ$ , это связано с тем, что карбонильные атомы кислорода карбоксилатных лигандов располагаются в *цис*-позициях, оказывая пространственные затруднения, приводящие к увеличению одного из углов до  $134.72^\circ$  и развороту одного из толильных колец относительно плоскости пирамиды (рис. 1).

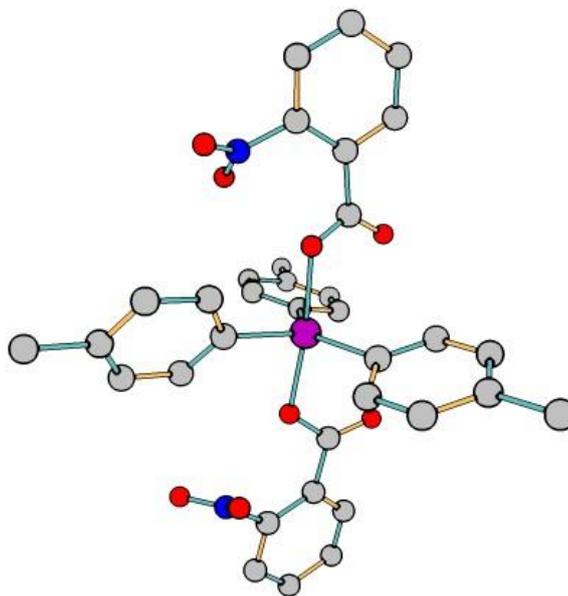


Рис.1. Кристаллическая структура ди(*o*-нитробензоата) три-пара-толилсурьмы

Синтетическая часть работы выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, БЧ госзадания, проект **FSWR-2023-0025**.

РСА данного кристалла был выполнен в рамках госзадания № **FSWR-2023-0035**.

**Литература**

1. Гуцин А.В., Малеева А.И., Вахитов В.Р. и др. Синтез производных  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$  с неопределёнными карбоновыми кислотами и использование дикротоната трифенилсурьмы для получения Sb-содержащих полимеров // ЖОХ. 2023. Т. 93(2). С. 1-13.

***N*-арилзамещенные камфан и фенхан-2-амины: синтез и биологическая активность****Вернигора А.А., Бурмистров В.В.**

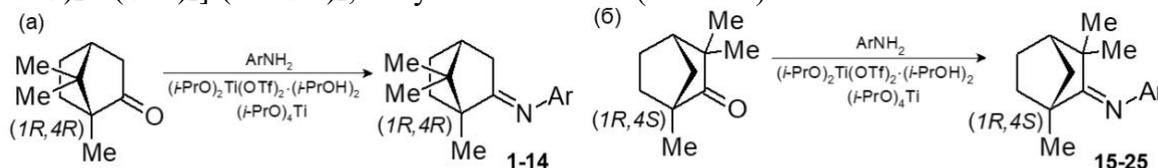
Аспирант, 4 год обучения

Волгоградский государственный технический университет,

кафедра «Органическая химия», Волгоград, Россия

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

Функциональные производные анилина, содержащие монотерпеноидный фрагмент каркасного строения при экзоциклическом атоме азота, обладают рядом ценных свойств, обуславливающих возможность их использования в различных отраслях промышленности и медицины. В развитии исследований по направленному синтезу ариламино камфанов и фенханов нами был разработан новый способ к получению ключевых интермедиатов - анилов соответствующих монотерпеноидных кетонов [1]. В основе данного подхода лежит реакция конденсации камфоры или фенхона с соответствующим ариламином в присутствии  $(i\text{-PrO})_4\text{Ti}$  и комплексного катализатора  $[(i\text{-PrO})_2\text{Ti}(\text{OTf})_2] \cdot (i\text{-PrOH})_2$ , полученного *in situ* (Схема 1).

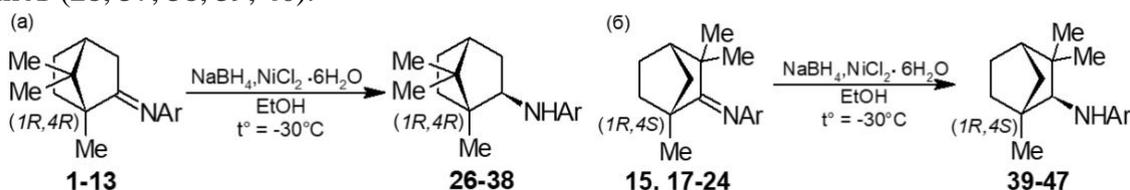


Где Ar: Ph (**1** (86 %), **15** (55%)); 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2** (72 %), **16** (37 %)); 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**3** (80 %), **17** (55 %)); 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**4** (88 %), **18** (57 %)); 2-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**5** (69 %)); 4-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**6** (74 %)), **19** (51 %)); 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**7** (62 %)); 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**8** (86 %), **20** (58 %)); 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**9** (85 %), **21** (65 %)); 2,5-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**10** (55 %)); 4-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**11** (84 %), **22** (84 %)); 3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**12** (83 %), **23** (63 %)); 2-Py (**13** (64 %), **24** (40 %)); 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**14** (74 %), **25** (38 %))

Схема 1. Синтез анилов (1*R*,4*R*)-камфоры (а) и (1*R*,4*S*)-фенхона (б)

Были изучены различные методы восстановления арилиминов монотерпеноидных кетонов каркасного строения. Наилучшие результаты достигнуты при использовании системы NaBH<sub>4</sub> — NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O в 95 %-ном этаноле (Схема 2) [2]. Исключение составляют галогенированные производные анилина, где наряду с восстановлением связи C=N происходит гидрогенолиз связи C-Hal.

В ходе исследований противовирусной и противомикробной активностей *in vitro* выявлены соединения-лидеры полученных *N*-арилзамещенных камфан- и фенхан-2-аминов (**28**, **37**, **38**, **39**, **46**).



Где Ar: Ph (**1**, **15**, **26** (80 %), **39** (70 %)); 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2**, **27** (63 %)); 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**3**, **17**, **28** (79 %), **40** (58 %)); 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**4**, **18**, **29** (88 %), **41** (53 %)); 2-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**5**, **30** (57 %)); 4-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**6**, **19**, **31** (78 %), **42** (72 %)); 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**7**, **32** (68 %)); 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**8**, **20**, **33** (66 %), **43** (83 %)); 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**9**, **21**, **34** (66 %), **44** (80 %)); 2,5-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**10**, **35** (55 %)); 4-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**11**, **22**, **36** (74 %), **45** (65 %)); 3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**12**, **23**, **37** (83 %), **46** (83 %)); 2-Py (**13**, **24**, **38** (68 %), **47** (78 %))

Схема 2. Синтез *N*-арилзамещенных камфан- и фенхан-2-аминов

Исследование выполнено за счет гранта Российского Научного Фонда № 22-13-20062, <https://rscf.ru/project/22-13-20062/> и гранта Администрации Волгоградской области по соглашению № 2 от 10.06.2022 г.

**Литература**

- Вернигора А.А., Брунилин Р.В., Бурмистров В.В., Давиденко А.В., Навроцкий М.Б., Салькин Н.А., Чернышов В.В., Новаков И.А. Новый эффективный подход к получению анилов (+)-камфоры и (–)-фенхона в условиях гомогенного катализа // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 512. № 1. С. 52-58.
- Брунилин Р.В., Вернигора А.А., Вострикова О.В., Давиденко А.В., Навроцкий М.Б., Салькин Н.А., Новаков И.А. Исследование и сравнительная оценка методов восстановления (гет)арилиминов монотерпеноидных кетонов каркасного строения // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. Т. 71. № 8. С. 1662-1669.



## Синтез и изучение антибактериальных свойств новых производных аминокислот в отношении антибиотикорезистентных штаммов *Staphylococcus aureus*

Виноградова Л.В., Журавлев М.Е., Денискин Д.А., Лукин А.Ю.

Аспирант, 1 курс аспирантуры

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: vlv010599@yandex.ru

Метициллин-устойчивый золотистый стафилококк (MRSA) представляет собой угрозу для здоровья человека, поскольку MRSA способен очень быстро приобретать устойчивость к новым лекарственным препаратам, что делает лечение инфекций, вызванных этим возбудителем, сложным и ограниченным [1].

Недавно после *in silico* скрининга 1,2 млн структур был предложен новый класс не  $\beta$ -лактамных бактерицидных антибиотиков, активных против грамположительных бактерий [2]. Эти соединения ингибируют PBP2a (пенициллин-связывающий белок 2a), важный фермент, участвующий в образовании клеточной стенки *S.aureus* [3]. После оценки *in vitro* и *in vivo* в результате нескольких этапов оптимизации [4,5] было получено несколько ведущих кандидатов, содержащих фрагмент 1,2,4-оксадиазола. Этот тип антибактериальных препаратов стал называться "оксадиазольными антибиотиками".

Оксадиазольное ядро часто используется для биоизостерической замены амидной связи при разработке пептидомиметиков и ингибиторов. Однако возможна и обратная замена. В нашей работе мы решили проверить потенциальное влияние этой модификации исходного соединения на антибактериальную активность.

Изостерическая замена оксадиазольного кольца на амидную связь в структуре новых не  $\beta$ -лактамных антибиотиков **1** позволила получить соединения с более высокой активностью против грамположительных патогенов панели ESKAPE. Серия из 17 соединений была синтезирована путем ацилирования 4-(4-фторфенокси)анилина различными аминокислотами. Spiroциклическое производное **2** показало отличные минимальные ингибирующие концентрации (МИК) (0,093-0,75 мкг/мл) против ряда метициллин-резистентных штаммов *Staphylococcus aureus* (MRSA).

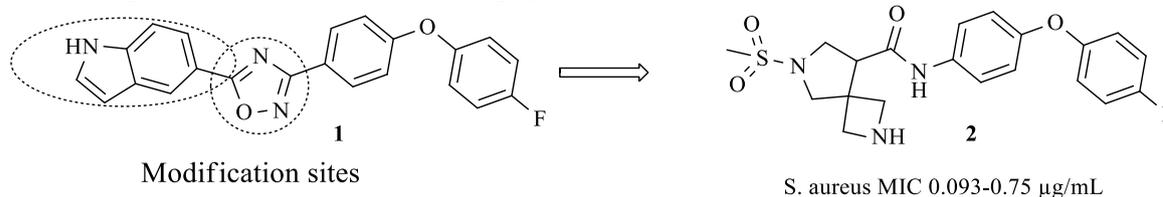


Схема 1. Общая схема модификации производного 1,2,4-оксадиазола

Полученные результаты свидетельствуют о высоком потенциале нового класса антибиотиков и требуют дальнейшей работы по оптимизации ведущего соединения и установлению точного механизма действия этих веществ.

### Литература

1. Peacock S.J., Paterson G.K. Mechanisms of Methicillin Resistance in *Staphylococcus aureus* // Annu Rev Biochem. 2015. Vol. 84. P. 577-601.
2. O'Daniel P. I., Peng Z., Pi H., Testero S. A. A. et. al. Discovery of a new class of non- $\beta$ -lactam inhibitors of penicillin-binding proteins with Gram-positive antibacterial activity // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136. P. 3664.
3. Shalaby M.W., Dokla E.M.E., Serya R.A.T., Abouzid K.A.M. Penicillin binding protein 2a: An overview and a medicinal chemistry perspective // Eur J Med Chem. 2020. Vol. 199. P.1 112312.
4. Boudreau M.A., Ding D., Meisel J.E. et. al. Structure-Activity Relationship for the Oxadiazole Class of Antibacterials // ACS Med Chem Lett. 2019. Vol. 11(№3). P. 322-326.
5. Spink E, Ding D, Peng Z. Structure-activity relationship for the oxadiazole class of antibiotics // J Med Chem. 2015. Vol. 58 (№3). P. 1380-9.

## Синтез, фотохимические свойства и антипролиферативная активность хиназолиновых аналогов комбретастина А-4

Волков Е.С.<sup>1,2</sup>, Захаров А.В.<sup>1</sup>, Богданов Ф.Б.<sup>3</sup>, Балахонов Р.Ю.<sup>1</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского» РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

<sup>3</sup>ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России, Москва, Россия

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

Фотофармакология – активно развивающееся направление фармакологии и медицинской химии. Управление биологической активностью с помощью света позволяет увеличить избирательность и эффективность химиопрепаратов. Одними из таких оптически контролируемых химиопрепаратов являются фотостатины – ингибиторы полимеризации белка тубулина [1].

Недавно в нашей лаборатории были исследованы антипролиферативная активность и фотоизомеризация хиназолиновых аналогов комбретастина А-4 (СА-4, природного ингибитора полимеризации тубулина). Было обнаружено, что под действием УФ или солнечного света их антипролиферативная активность увеличивается в 9 раз благодаря E/Z-изомеризации [2]. В продолжение этих работ в рамках данного исследования синтезирован широкий ряд новых хиназолиновых стильбенов (Схема 1).

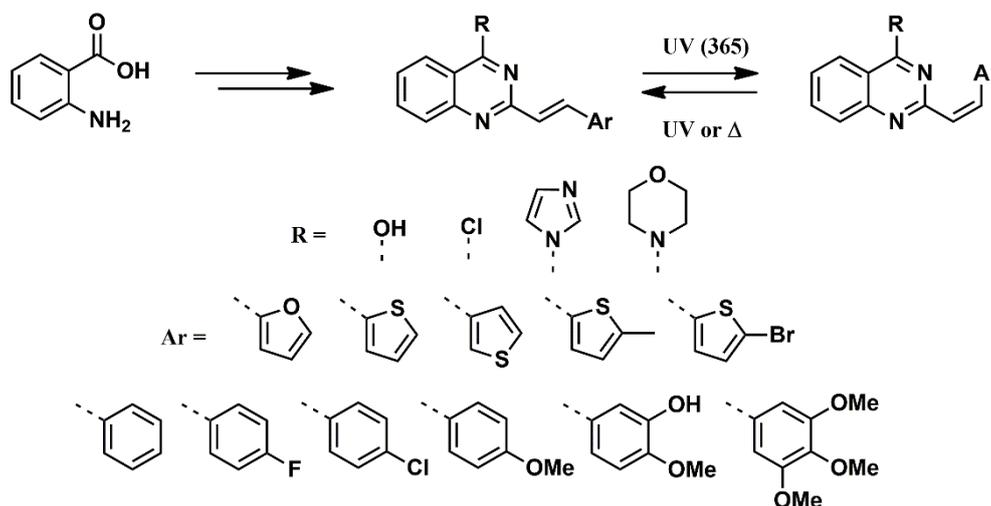


Схема 1. Хи́назолиновые стильбены

В работе подробно изучены их фотохимические свойства под действием УФ-излучения (365 нм) и проведена оценка цитотоксичности по отношению к клеткам эпидермоидной карциномы человека А431 до и после УФ-облучения. В докладе будут представлены данные по изменению антипролиферативной активности хи́назолиновых аналогов СА-4 под действием УФ-облучения и солнечного света.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Шириняну В.З. и к.б.н. Щербаккову А.М. за помощь в проведении исследований.

### Литература

- Borowiak M., Nahaboo W., Reynders M., Vollmar A., Trauner D., Thorn-Seshold O. Photoswitchable Inhibitors of Microtubule Dynamics Optically Control Mitosis and Cell Death // Cell. 2015. Vol. 162. P. 403-411.
- Scherbakov A.M., Balakhonov R.Yu., Salnikova D.I., Sorokin D.V., Yadykov A.V., Markosyand A.I., Shirinian V.Z. Light-driven photoswitching of quinazolinone analogues of combretastatine A-4 as an effective approach for targeting skin cancer cells // Org. Biomol. Chem. 2021. Vol. 19. P. 7670-7677.

## Новые рутениевые катализаторы типа Ховейды-Граббса с тридентатными бензилиденовыми лигандами

Волчков Н.С., Логвиненко Н.А., Антонова А.С., Васильев К.А., Зубков Ф.И.

Студент, 3 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов,

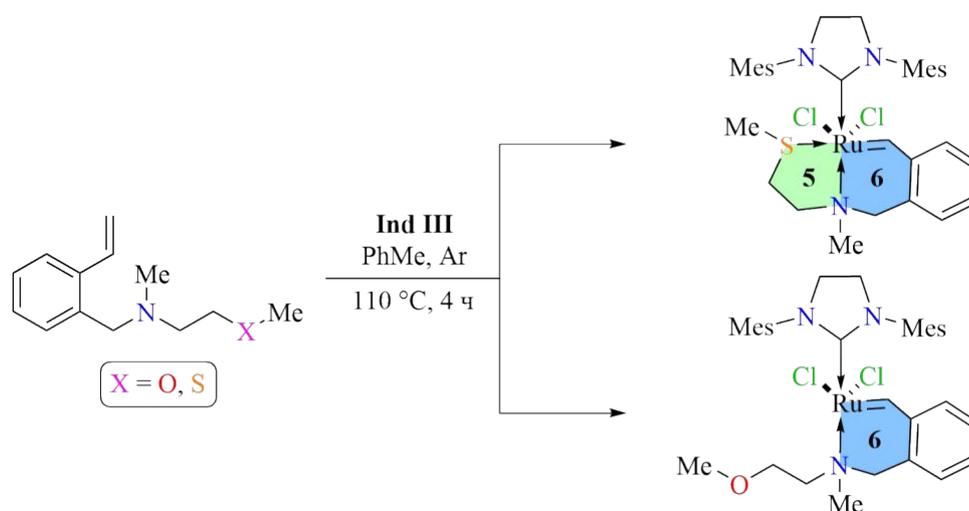
факультет физико-математических наук, Москва, Россия

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

Шестичленные хелатные комплексы рутения, демонстрирующие высокую каталитическую активность в реакции метатезиса, уже были описаны нашей научной группой [1]. Однако полученные металлокомплексы обладали пусть и устойчивой, но не завершённой 16-тиэлектронной оболочкой. В литературе встречаются катализаторы типа Ховейды-Граббса, содержащие в арилиденовом лиганде дополнительный гетероатом, способный к образованию координационной связи и, как следствие, второго хелатного цикла [2,3]. Необычное строение дикоординированных катализаторов не только привлекает исследователей даже сегодня, но и позволяет значительно расширить возможности модификации катализатора.

Представленное исследование направлено на разработку методов получения новых катализаторов типа Ховейды-Граббса 2-го поколения, содержащих тридентатные бензилиденовые лиганды, а также выявлении зависимости, описывающей изменение каталитической активности при варьировании таких координирующих атомов р-элементов, как O, S, N (схема 1).

Схема 1.



Автор выражает благодарность своим коллегам Полянскому К.Б. в.н.с. лаборатории полимерных продуктов и полимерных присадок, ООО "РН-ЦИР" и Григорьеву М.С. н.с. Института физической и электрохимии РАН за РСА-исследования.

### Литература

1. Vasilyev, K.A.; Antonova, A.S.; Volchikov, 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. 145. 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. 145. P. 7206–7209.
3. Czarnocki, S.J.; Czeluśniak, I.; Olszewski, T.K.; Malinska, M.; Woźniak, K.; Grela, K. Rational and Then Serendipitous Formation of Aza Analogues of Hoveyda-Type Catalysts Containing a Chelating Ester Group Leading to a Polymerization Catalyst Family // *ACS Catal.* 2017. Vol. 7. P. 4115–4121.



## Синтез N,N-диэтил-2-((2-гидроксифенил)амино)-3H-азепин-3-карбоксамид

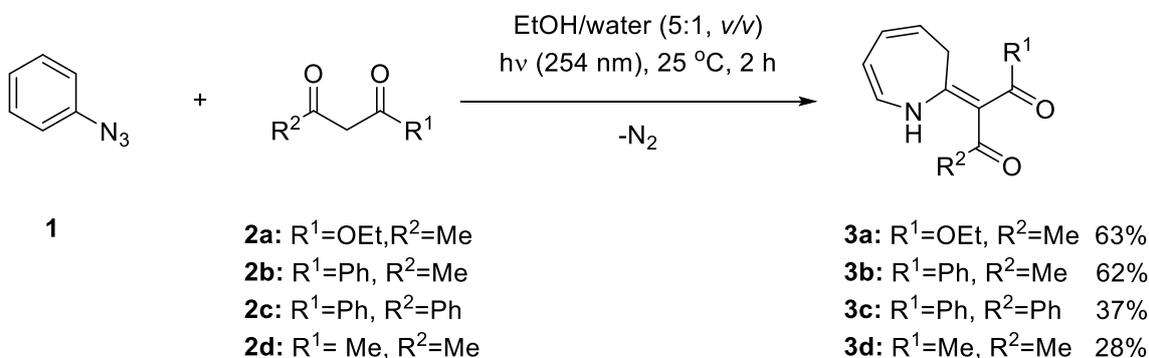
Воробьев И.Г., Гиричева М.А., Будруев А.В.

Студент, 4 год обучения

Нижегородский государственный университет имени Н.И.Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия

E-mail: [gr3rch4r@gmail.com](mailto:gr3rch4r@gmail.com)

Азепины относятся к жизненно важному классу семичленных гетероциклов, присутствующих в биоактивных молекулах и природных продуктах. Химическое соединение с азепиновым фрагментом нашло применение на различных территориях, прежде всего в качестве лекарств для лечения сердечно-сосудистых заболеваний, нервно-психических расстройств. Среди современных методов синтеза этих гетероциклов можно выделить фотохимические методы. Одним из известных фотохимических методов синтеза азепинов является фотолиз ароматических азидов в присутствии нуклеофилов. В этой работе представлены данные о синтезе ряда 1,3-дигидро-2H-азепин-2-илиденов **3** при нуклеофильном присоединении 1,3-дикарбонильных соединений **2** к циклическому кетенимину генерированному при фотолизе фенилазида **1**.



Продукт **3** выделен методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюента смеси петролейного эфира и этилацетата. И охарактеризован методами масс-, ЯМР-спектроскопии.

Замена растворителя на 1,4-диоксан/вода (18.4 масс%) приводило к уменьшению выходов для веществ: **3a** – 44%, **3b** – 25%.

### Литература

1. Sharif S. A. I. et al. Synthesis of 5-Amino-2, 5-dihydro-1 H-benzo[b]azepines Using a One-Pot Multibond Forming Process //The Journal of organic chemistry. – 2016. – Т. 81. – №. 15. – С. 6697-6706.



## Получение и изучение свойств водорастворимых нитратов циклодекстринов

**Ворожейкин М.И.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва, институт  
научно-технологических и новых материалов, Саранск, Россия

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

Циклодекстрины (ЦД) — циклические олигомеры глюкозы, содержащие 6, 7 или 8 глюкопиранозных звеньев,  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -ЦД соответственно. Форма молекул ЦД представляет собой полый усечённый конус, напоминающий тор.

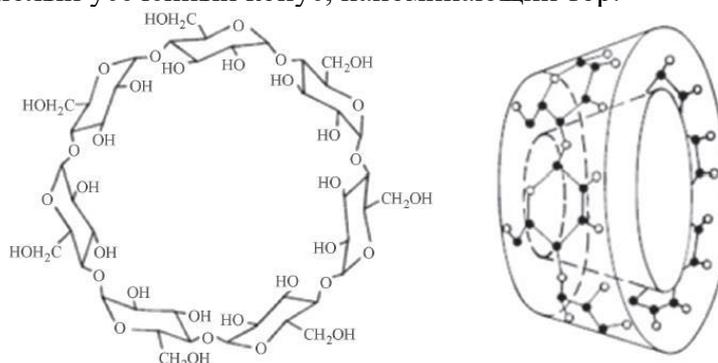


Рис. 1. Структурная формула  $\beta$ -циклодекстрина

Свойства ЦД можно модифицировать заменой гидроксильных групп различными заместителями. Большой интерес в этой связи могут представлять нитрованные производные, которые по аналогии с органическими нитратами, например нитроглицерином или нитросорбидом, могут являться NO-донорами и быть использованы как лекарственные средства.

Вместе с тем известно [1], что благодаря особенностям структуры нитраты ЦД, также как исходные ЦД, способны к образованию комплексов включения.

Кроме того, в работе [1] сообщается, что при предварительных исследованиях острой токсичности нитрата  $\gamma$ -ЦД, в молекуле которого 2 гидроксильные группы замещены на нитратные, была определена величина ЛД<sub>50</sub>=1060±29.3 мг/кг и установлено, что исследуемое соединение является умеренно токсичным веществом и относится к 3 классу токсичности химических веществ по ГОСТ 12.1.007–76.

В этой связи основной целью данной работы является исследование процесса нитрования  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -ЦД с целью получения водорастворимых НЦД с контролируемой степенью замещения (СЗ) гидроксильных групп на нитратные.

Для проведения реакций нитрования использовали ЦД, содержащие 0.5–0.8 моль воды на 1 моль ЦД и водные растворы HNO<sub>3</sub>. Методика нитрования подробно описана в [2]. Целевой продукт выделяли выпариванием и высушивали до постоянной массы. Состав получающихся в реакции нитрования сложных смесей продуктов определяли на основе расшифровки спектров ЯМР [3].

Работа выполнена в Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН. Автор выражает глубокую благодарность научным руководителям к.х.н. Даровских А.В., академику Михайлову Ю.М.

### Литература

1. Михайлов Ю.М., Даровских А.В., Романова Л.Б., Рахимова М.А., Климанова Е.Н., Файнгольд И.И. // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 3. С. 5–14. DOI: 10.17223/7783494/3/1
2. Ю. М. Михайлов, Л. Б. Романова, А. Е. Тарасов, М. А. Рахимова, А. В. Даровских, Л. С. Баринава. Журнал прикладной химии. 2018, Т. 91. Вып. 7.
3. Романова Л.Б., Баринава Л.С., Лагодзинская Г.В., Казаков А.И., Михайлов Ю.М. // ЖПХ 2014. Т. 87. № 12. С. 1809–1815. DOI:10.1134/S1070427214120155



## Противоопухолевая и антиоксидантная активность соединений Pt(IV) с лигандами фенольного типа

Ворошилкина К.М., Антонец А.А., Назаров А.А

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: [ksenii.voroshilkina@chemistry.msu.ru](mailto:ksenii.voroshilkina@chemistry.msu.ru)

В настоящий момент противоопухолевые соединения Pt(II) широко применяются в химиотерапии раковых заболеваний. Однако их клиническое использование ограничивается рядом побочных эффектов, даже несмотря на их высокую эффективность. Наиболее перспективным способом понижения общей токсичности является переход от препаратов Pt(II) к препаратам Pt(IV).

Целью настоящей работы является получение комплексов платины (IV), представляющих собой структуры на основе соединений, используемых в клинической практике, а именно: цисплатина, оксалиплатина и карбоплатина. Благодаря двум дополнительным координационным возможностям становится доступным введение в структуру препарата дополнительных фрагментов, также обладающих биологической активностью. В нашем случае были выбраны пространственно затрудненные фенольные лиганды, которые проявляют различную антиоксидантную активность в здоровой и опухолевой клетке. Это позволяет снизить токсичность используемых препаратов в отношении здоровых клеток.

Было получено 11 соединений Pt(IV), содержащих противоопухолевый центр, связанный с антиоксидантным фрагментом линкерами различной длины. Для проведения анализа зависимости структура – активность были получены соединения, содержащие один или два антиоксидантных фрагмента, а также структуры без гидроксильной группы.

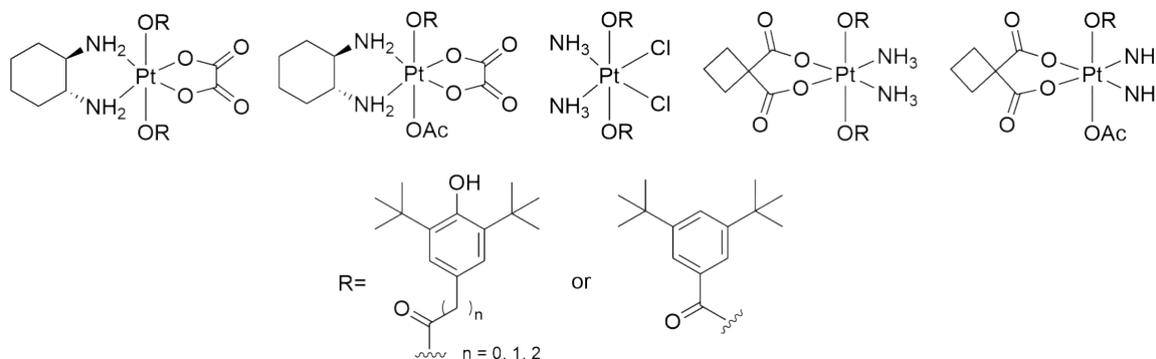


Рис. 5. Структурные формулы полученных комплексов Pt(IV).

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. В данной серии соединений были получены соединения, активность которых на порядок превышает активность стандарта – цисплатина. Также была показана способность соединений индуцировать апоптоз и некроз клеток рака толстой кишки. С помощью модельных методов DPPH и CUPRAC было показано, что соединения, содержащие гидроксильную группу, демонстрируют высокую антиоксидантную активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-63-00016).



## Стереоселективный синтез новых $\omega$ -гидроксиалкадиеновых кислот, содержащих в структуре фармакофорный (Z,Z)-1,5-диеновый фрагмент

Гайсин И.В., Исламов И.И.

Аспирант, 1 год обучения

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,  
Уфа, Россия

E-mail: [ilgamgaisin.ipcras1@gmail.com](mailto:ilgamgaisin.ipcras1@gmail.com)

Высшие  $\omega$ -гидроксикарбоновые кислоты ( $\omega$ -ГК) обладают уникальными физико-химическими свойствами и находят широкое промышленное применение в качестве сырья при производстве различных продуктов, включая полимеры биологического происхождения, смазочные материалы, поверхностно-активные вещества, продукты для косметической промышленности и потенциальные противораковые агенты. Следует отметить, что многие  $\omega$ -ГК обладают физиологической активностью и могут использоваться в качестве биомедицинских препаратов, проявляющих антибактериальное, антипролиферативное, противовоспалительное и противодиабетическое действие.

С учетом вышеизложенного, в развитие проводимых нами исследований в области синтеза и изучения биологической активности стереоизомерно чистых высших непредельных карбоновых кислот, в настоящей работе приводится оригинальная схема синтеза ранее неописанных  $\omega$ -гидроксиалкадиеновых кислот содержащих фармакофорный (Z,Z)-1,5-диеновый фрагмент в структуре.

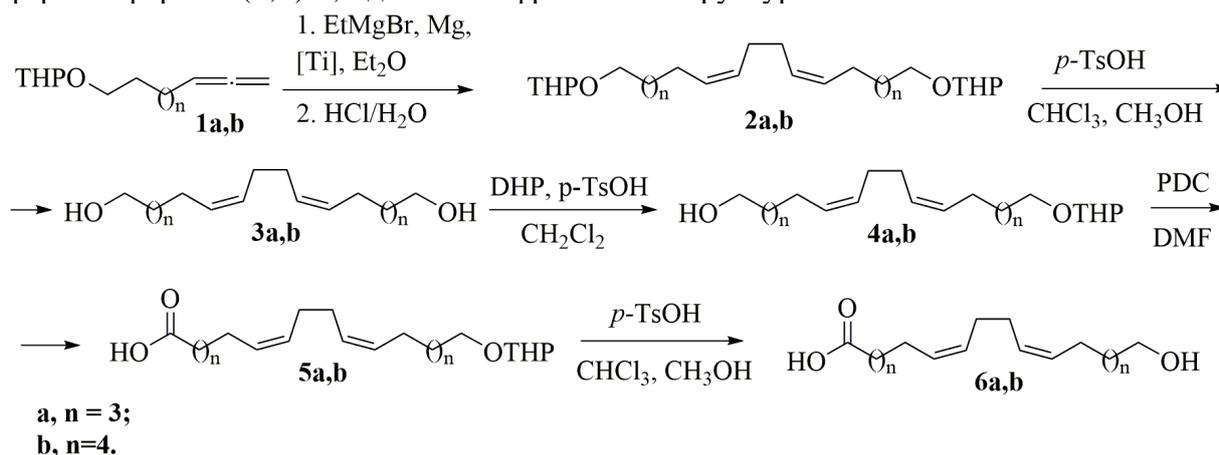


Схема 1. Синтез  $\omega$ -гидроксиалкадиеновых кислот

Первоначально, на основе разработанной нами ранее схемы с применением реакции каталитического *гомо*-цикломагнирования (реакции Джемилева) в три стадии синтезировали ключевые мономеры — (6Z,10Z)-гексадека-6,10-диен-1,16-диол **3a**, (7Z,11Z)-октадека-7,11-диен-1,18-диол **3b** [1]. Далее, предварительно защитив одну из гидроксильных групп диолов **3a,b** тетрагидропиранильной защитой провели окисление свободной гидроксильной группы **4a,b** с помощью избытка пиридинийдихромата в диметилформамиде до карбоновых кислот **5a,b**. Снятием защитной группы на заключительной стадии впервые синтезированы ранее неописанные непредельные  $\omega$ -гидроксикарбоновые кислоты - (6Z,10Z)-16-гидроксигексадека-6,10-диеновая кислота **6a** и (7Z,11Z)-18-гидроксиоктадека-7,11-диеновая кислота **6b** (Схема 1).

Синтезированные ненасыщенные кислоты представляют интерес в качестве предшественников для получения современных противоопухолевых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10164).

### Литература

1. D'yakonov V. A., Islamov I. I., Dzhemileva L. U., Khusainova E. M., Yunusbaeva M. M., Dzhemilev U. M. Targeted synthesis of macrodiolides containing bis-methylene-separated Z-double bonds and their antitumor activity *in vitro* // Tetrahedron. 2018. Vol. 74. P. 4606–4612.



**Новые подходы к тризамещенным 1,2,3-триазиолам****Галашев Р.Н., Татевосян Р.С., Котовщиков Ю.Н., Латышев Г.В.**

Студент, 6 курс специалитета

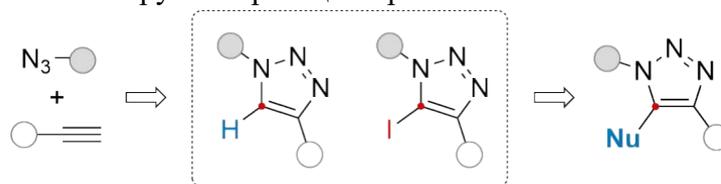
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

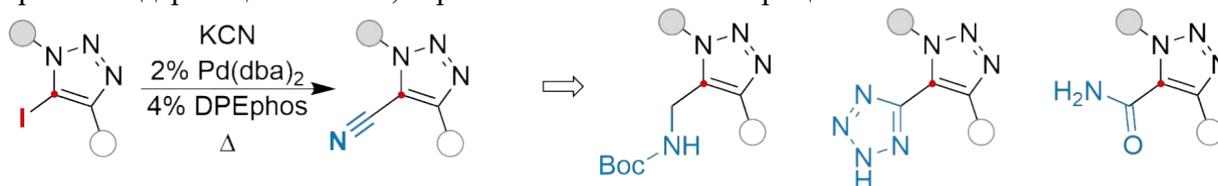
E-mail: [rostislav.galashev@chemistry.msu.ru](mailto:rostislav.galashev@chemistry.msu.ru)

Соединения, содержащие дизамещенный 1,2,3-триазольный фрагмент, широко используются в дизайне новых биологически активных веществ и органических материалов. Во многом их широкое применение связано с простотой их синтеза. В то же время существует лишь ограниченное число подходов к синтезу тризамещенных 1,2,3-триазолов. Многие из них имеют довольно узкую область применения.

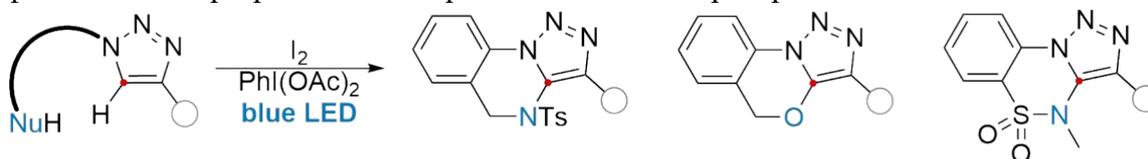
Один из наиболее общих методов синтеза тризамещенных 1,2,3-триазолов основан на модификации легкодоступных 5-йодтриазолов с помощью нуклеофильного замещения и металл-катализируемых реакций кросс-сочетания.



Нам удалось разработать подход к труднодоступным 5-цианотриазиолам на основе Pd-катализируемой реакции цианирования. Полученные продукты являются ценными синтетическими интермедиатами и могут быть использованы в синтезе триазолсодержащих аминов, карбоновых кислот и гетероциклов.



Ранее в нашей группе был разработан подход к аннелированным триазиолам, основанный на реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения в 5-йодтриазиолах. Несмотря на его экспериментальную простоту, существенной проблемой этого метода является малая атом-экономичность. Мы попытались применить реакцию фотохимического окислительного сочетания для синтеза триазол-аннелированных производных. Облучение 5-Н-триазолов синими светодиодами в присутствии  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  и каталитических количеств  $\text{I}_2$  приводит к триазолсодержащим гетероциклам, содержащим дигидрохиназолиновый, бензоксазиновый и бензосульфамовый скелеты. Изучены основные ограничения данного подхода и проведено сравнение его эффективности с разработанными ранее в нашей лаборатории методами.



Работа поддержана грантом РФФ № 23-73-10043.

## Синтез и исследование мезоионных соединений класса пиридазин-1-иум-3-олатов

Гаязов Э.Р.<sup>1</sup>, Анисович К.В.<sup>1</sup>, Трушков И.В.<sup>2</sup>, Иванова О.А.<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 органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Москва, Россия

E-mail: [ernal9484@gmail.com](mailto:ernal9484@gmail.com)

Мезоионные гетероциклические соединения представляют интерес как строительные блоки для создания сложных структур благодаря возможности вступать в реакции диполярного циклоприсоединения в качестве 1,3 – диполей [1]. Пиридазин-1-иум-3-олаты – практически неизученный класс мезоионных соединений, впервые полученных в 1975 году [2].

В представленной работе нами был разработан новый эффективный подход к синтезу пиридазин-1-иум-3-олатов через окисление соответствующих гексагидропиридазин-3-онов. Для окисления гексагидропиридазин-3-онов были протестированы различные окислительные системы, наилучший результат был получен при использовании DDQ в 1,4-диоксане при умеренном нагревании. Предложенный метод оказался применим к большому разнообразию гексагидропиридазин-3-онов, содержащих при атоме С(6) ароматические фрагменты с донорными и акцепторными заместителями, гетероциклические группы, а также *n*-метилстирильный фрагмент.

Гексагидропиридазин-3-оны получали по реакции донорно-акцепторных циклопропанов с арилгидразинами в условиях катализа кислотами Льюиса по оптимизированной ранее предложенной нами методике [3].

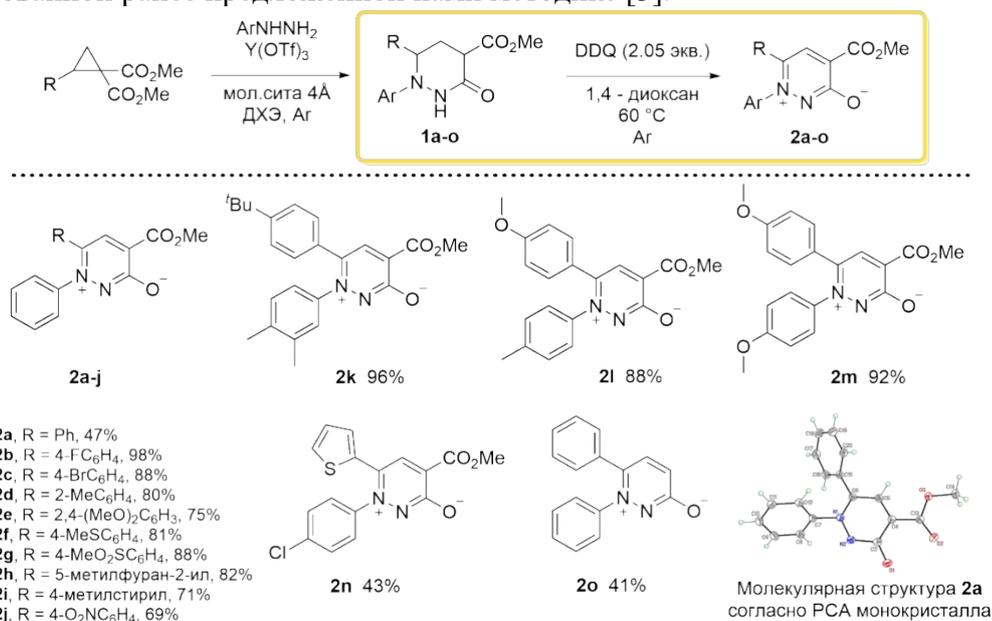


Рис. 6. Схема получения пиридазин-1-иум-3-олатов

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-20095.

### Литература

- Schmidt A. Heterocyclic Mesomeric Betaines and Analogs in Natural Product Chemistry. Betainic Alkaloids and Nucleobases // Adv. Heterocycl. Chem. 2003. Vol. 85. P. 67-171.
- Dennis N., Katritzky A.R., Ramaiah M. 1.3-Dipolar Character of Six-membered Aromatic Rings. Part X. Pyridazine and Benzopyridazine Betaines // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1975. Vol. 1. P. 1506-1514.
- Chagarovskiy A.O., Ivanova O.A., Shumsky A.N., Trushkov I.V. Synthesis of hexahydropyridazin-3-ones by reactions between donor-acceptor cyclopropanes and phenylhydrazine // Chem. Heterocycl. Comp. 2017. Vol. 53. P. 1220-1227.



## Синтез 1,3,4-оксадиазолов на базе ацетиленовых производных

Герасимова Е.А., Егоров Д.М.

Аспирант, 2 года

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

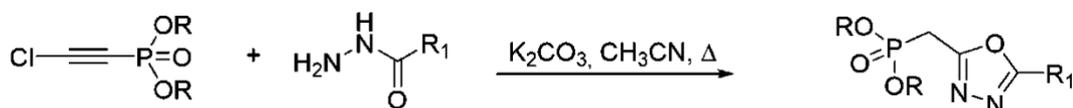
кафедра органической химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [spiridon.41@mail.ru](mailto:spiridon.41@mail.ru)

Высокий интерес к разработке новых и усовершенствованию уже существующих подходов к синтезу 1,3,4-оксадиазолов обусловлен многофакторным медицинским действием последних. 1,3,4-Оксадиазолы проявляют широкий спектр биологической: противовоспалительной, антибактериальной, противотуберкулезной и противомаларийной, что обуславливает их применение в качестве эффективных лекарственных препаратов сахарофосфатазы.

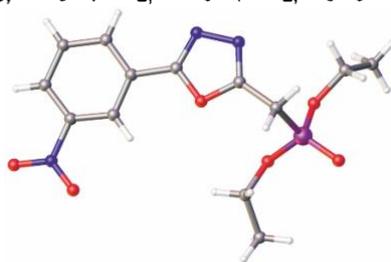
Существует ряд классических подходов к созданию 1,3,4-оксадиазольного цикла: из гидразидов кислот, бисгидразидов кислот, семигидразидов и ряда других производных под действием различных конденсирующих агентов. Однако методы синтеза 1,3,4-оксадиазолов на базе ацетиленовых производных практически не изучены, в литературе встречаются единичные работы в этом направлении.

В данной работе рассматривается новый некаталитический метод, позволяющий одностадийно, в мягких условиях сформировать 1,3,4-оксадиазольный цикл в ходе реакции гидразидов кислот с диалкилхлорацетиленфосфонатами. Пушпульные галогенацетилены являются эффективными реагентами, активно применяемыми в синтезе как гетероциклических соединений, так и широкого круга конденсированных гетероциклических систем. Известно, что атом галогена у терминального углеродного атома легко подвергается нуклеофильному замещению, а наличие в молекуле второго нуклеофильного центра позволяет в дальнейшем протекать внутримолекулярной циклизации с участием атомов углерода тройной связи. Реакция протекает в мягких условиях, хемо- и региоселективно и приводит к образованию фосфонилированных 1,3,4-оксадиазолов, выходы которых варьировались в диапазоне 85-90 %.



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

R<sub>1</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>



Строение полученных фосфонатов доказано по данным спектроскопии ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, масс-спектрометрией высокого разрешения, а также данными рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ № 23-13-00224



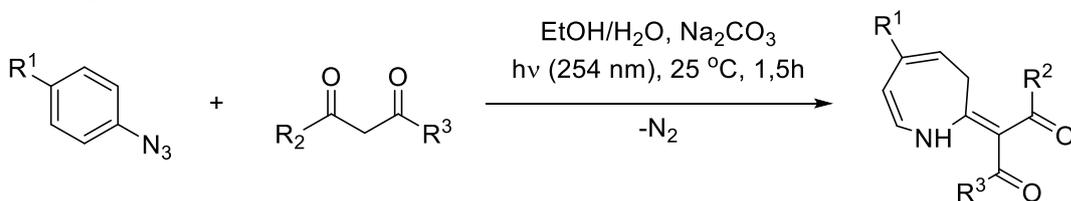
**Фотоиницированные превращения *para*-арилазидов в нуклеофильных средах****Гиричева М.А., Воробьев И.Г., Наумова А.С., Будруев А.В.**

Аспирантка, 2 год обучения

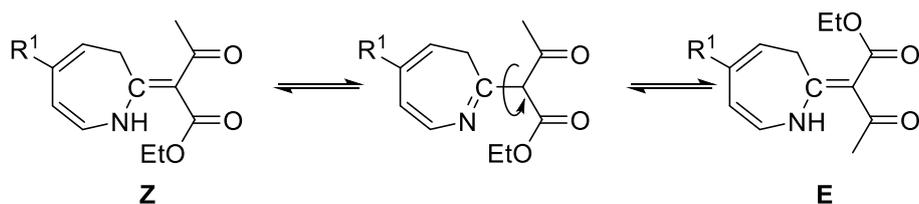
Нижегородский государственный университет имени Н.И.Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия

E-mail: [m.a.giricheva@gmail.com](mailto:m.a.giricheva@gmail.com)

Облучение замещённых арилазидов в нуклеофильных средах приводит к образованию 2-замещённых азепинов. Этот процесс протекает путем расширения бензольного кольца с последовательным образованием синглетного арилнитрена, бензазирина и его *бл*-электроциклическим раскрытием до 1,2-дидегидроазепина. Далее нуклеофил атакует электронодефицитный центр кетениминового фрагмента 1,2-дидегидроазепина с образованием соответствующего гетероцикла. В качестве нуклеофилов ранее использовались амины [1], спирты [2] или вода [3]. В данной работе впервые показана возможность использования 1,3-дикарбонильных соединений в качестве нуклеофилов в данной реакции, а также осуществлен синтез ряда замещённых 1,3-дигидро-2H-азепин-2-илиденов.

**1a:** R<sup>1</sup> = C(O)OMe**1b:** R<sup>1</sup> = C(O)OPr<sup>i</sup>**1c:** R<sup>1</sup> = SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>**1d:** R<sup>1</sup> = C(O)NEt<sub>2</sub>**2a:** R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = OEt**2b:** R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Ph**2c:** R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = Me**2d:** R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = Ph**3aa** - 79%, **3ab** - 71%, **3ac** - 69%,**3ad** - 54%, **3ba** - 54%, **3ca** - 81%,**3da** - 81%, **3bb** - 34%, **3cb** - 91%,**3db** - 90%, **3bd** - 46%, **3cd** - 66%

Наличие электроноакцепторной группы в арилазиде **1** приводит к росту выходов соответствующих гетероциклов. На выход полученных азепинов **3** значительное влияние оказывает объём заместителя в 1,3-дикарбонильном соединении **2**. За счет иминаминной таутомерии, происходит *Z-E* изомеризация данных соединений. Согласно ЯМР (<sup>1</sup>H, NOESY) для соединения **3ba** преобладающей формой оказывается *Z*-изомер (97%).

**Литература**

1. R. Purvis, R. K. Smalley, H. Suschitzky, M. A. Alkhader, 3H-azepines and related systems. Part 2. The photolyses of aryl azides bearing electron-withdrawing substituents // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1984. P. 249-254.
2. Ulfa S. M., Okamoto H., Satake K. Steric effect on the formation of 3H-azepine derivatives from *o*-alkylphenylnitrene and alcohol as a nucleophilic media // Heterocycles. 2011. Vol. 83. №. 6. P. 1259-1265.
3. F. R. Bou-Hamdan, F. Lévesque, A. G. O'Brien, P. H. Seeberger, Continuous flow photolysis of aryl azides: Preparation of 3H-azepinones // Beilstein J. Org. Chem. 2011. Vol. 7. P. 1124–1129.



**Разработка конъюгатов на основе стироловых красителей****Гнездилов В.Д.<sup>1,2</sup>, Перевозчикова П.С.<sup>1,2</sup>, Федорова О.А.<sup>1,2</sup>**

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РоссияE-mail: [gnezdilovslava@mail.ru](mailto:gnezdilovslava@mail.ru)

В последнее время большой интерес представляет изучение бифункциональных конъюгатов, содержащих в своем составе два фрагмента, способных выполнять различные функции. В зависимости от свойств, данные соединения могут применяться в медицине для индуцирования белковых взаимодействий, улучшения клеточной визуализации и взаимодействия с ДНК различными способами [1-3].

Целью данной работы является разработка конъюгата **1** следующего строения (Рис. 1, А). С одной стороны, в своем составе он содержит фрагмент стирилового красителя, обладающего сродством к связыванию с молекулой ДНК и демонстрирующего при этом сильное увеличение интенсивности флуоресценции. С другой стороны, в молекуле конъюгата присутствует фотоактивный компонент, который при облучении может приводить к изменению свойств ДНК или разрушать её. Между двумя частями молекулы находится оксиэтиленовый спейсер, повышающий растворимость соединения в воде и разобщающий два фрагмента для возможности протекания внутримолекулярной фотоциклизации.

В процессе работы было выявлено, что в буферном растворе (BPE, pH 7.0) полоса поглощения фрагмента **2** пересекается с флуоресценцией фрагмента **3**, что приводит к переносу энергии по Фёрстеру (FRET) (Рис. 1, Б). Благодаря активному переносу энергии, вместо изомеризации незаряженной части при возбуждении на 330 нм, происходит более сильное разгорание флуоресценции заряженного фрагмента **2** на 620 нм (Рис. 1, В). Благодаря данному процессу, целевое соединение может быть применено в качестве флуоресцентной метки.

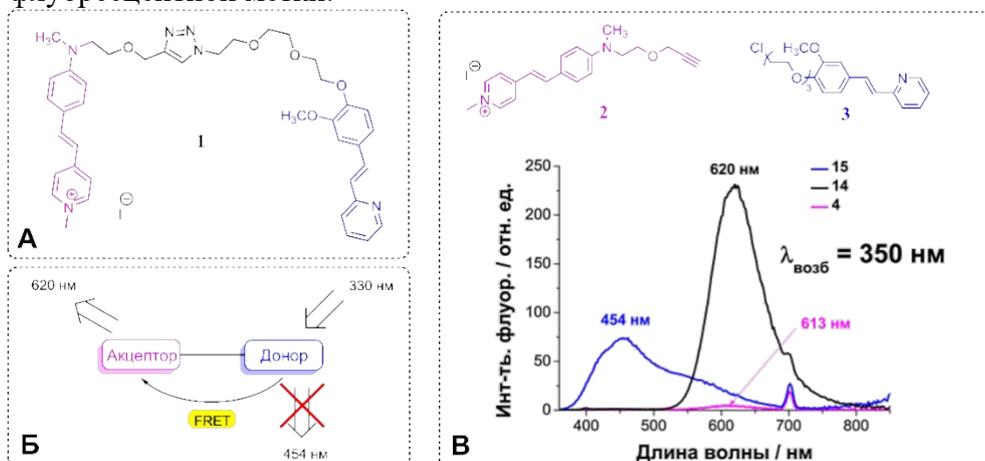


Рис. 7. А Структура конъюгата **1**; Б Перенос энергии по Фёрстеру в соединении **1**; В Спектры флуоресценции при длине волны возбуждения 350 нм для соединений **1**, **2** и **3** в буферном растворе (pH 7.0)

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-20158).

**Литература**

1. Perevozchikova P.S., Chernikova E.Y., Shepel N.E., Fedorova O.A., Fedorov Y.V. DNA-based assemblies with bischromophoric styryl dye-chromene conjugates and cucurbit[7]uril // Spectrochim. Acta, Part A. 2023. Vol. 286. P. 121971.
2. Larson N., Ghandehari H. Polymeric conjugates for drug delivery // Chem. Mater. 2012. Vol. 24. № 5. P. 840–853.
3. Klahn, P., Brönstrup, M. Bifunctional antimicrobial conjugates and hybrid antimicrobials // Nat. Prod. Rep. 2017. Vol. 34. № 7. P. 832–885.

## Оценка важности учета нескольких допустимых по энергии конформаций в работе оценочных функций

Головнин И.И., Шаймарданов А.Р., Шульга Д.А., Палюлин В.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [ivan.golovnin@chemistry.msu.ru](mailto:ivan.golovnin@chemistry.msu.ru)

Оценочные функции (ОФ) – это математические функции, используемые для оценки энергии связывания системы мишень-лиганд на ранних стадиях разработки лекарств, часто для проведения молекулярного докинга. Основные достоинства ОФ – вычислительная эффективность, позволяющая за короткое время обрабатывать большие (миллионы соединений) библиотеки структур, а также относительная простота интерпретации результатов. Для обеспечения высокой пропускной способности в ОФ используют упрощающие допущения и модели для оценки значений свободных энергий связываний. Одно из таких допущений состоит в том, что энергия связывания рассчитывается для одной позиции лиганда – преимущественно полученной экспериментальным путем [1], однако свободная энергия связывания представляет свойства ансамбля, что в данный момент не находит своего отражения в ОФ [2].

В данной работе был опробован подход, в котором учитываются вклады нескольких конформаций лиганд-белкового взаимодействия в соответствии с распределением Больцмана (рис. 1).

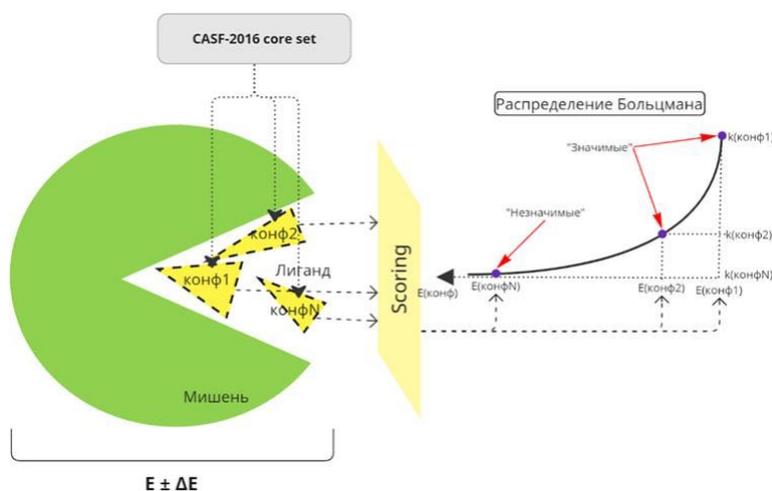


Рис.1 Концептуальная схема задумки и дизайна эксперимента.

В качестве тестового набора были взяты комплексы из состава CASF-2016 coreset. Для комплексов были рассчитаны константы связывания с помощью оценочных функций распределения Больцмана и усреднения. Рассчитанные константы сравнили с экспериментальными, сделали выводы о гипотезе возможности влияния нескольких реалистичных конформаций связывания на оценку свободной энергии связывания лиганда с мишенью.

### Литература

1. Li J., Fu A., Zhang L. An Overview of Scoring Functions Used for Protein–Ligand Interactions in Molecular Docking // *Interdisciplinary Sciences – Computational Life Sciences*. 2019. Т. 11. № 2. С. 320–328.
2. G. R. Marshall. Limiting assumptions in structure-based design: binding entropy // *Journal of Computer-Aided Molecular Design*. 2012. Т. 26. С. 3-8.

## Оптимизация синтеза 5-гидроксиметилфурфура и 2,5-диформилфурана

Голышева А.Н.

Студент, 2 курс магистратуры, младший научный сотрудник лаб.ХимКВБиОС  
Тульский государственный университет, Тула, Россия

E-mail: [nastyagolysheva2000@yandex.ru](mailto:nastyagolysheva2000@yandex.ru)

В приведённом исследовании мы разработали простой подход к получению 5-гидроксиметилфурфура (ГМФ) и 2,5-диформилфурана (ДФФ) из фруктозы, который может быть реализован в любой синтетической лаборатории, поскольку не требует использования сложного оборудования и добавления дорогостоящих катализаторов или других компонентов в реакционную смесь. Предлагаемые модифицированные методы основаны на ранее описанном классическом подходе к дегидратации фруктозы в сухом ДМСО [1], полученном после оптимизации в трех различных режимах реакции: а) мягкое получение ГМФ при 120 °С с использованием каталитических количеств тетрабутилфосфоний бромид; б) быстрое получение ГМФ при 150 °С в жестких условиях без катализатора; в) однократный синтез ДФФ из фруктозы при 150 °С с использованием бромида натрия в качестве катализатора. ТВРВг показал наивысшую эффективность в качестве катализатора для производства ГМФ в умеренных условиях с выходом 86%, но сопоставимые результаты (77 %) могут быть получены при использовании гораздо более дешевого и доступного бромида натрия. Напротив, окисление гидроксильной группы ГМФ до формильного фрагмента ДФФ происходило более эффективно в присутствии бромида натрия (67 %), чем при использовании ТВРВг (40 %).

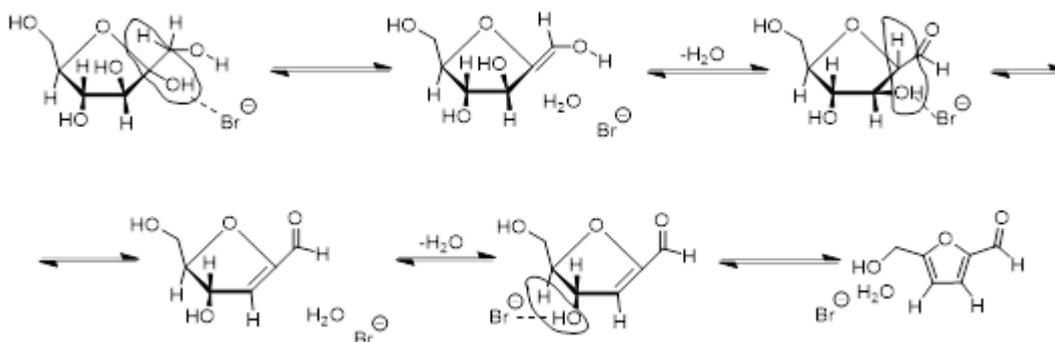


Схема 1. Предлагаемый механизм катализируемой бромидом дегидратации и ароматизации фруктозы

Роль различных катионов и анионов в каталитической дегидратации фруктозы заключается в образовании водородных связей с гидроксильными фрагментами, облегчающих перенос протона в этих группах, а также обеспечивающих полярную среду для фруктозы, стабилизировать промежуточные продукты и переходные состояния во время реакции (схема 1).

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме "Направленная модификация и исследование стабильности производных фуранов - ценных продуктов конверсии возобновляемой растительной биомассы" (FEWG-2022-0001)

### Литература

1. Musau R. M., Munavu R. M. The preparation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) from d-fructose in the presence of DMSO //Biomass. – 1987. – Т. 13. – №. 1. – С. 67-74.

## Получение С(20)-перфторалкилсодержащих тевинолов

Горлов С.Н.<sup>1,2</sup>, Сандуленко И.В.<sup>2</sup>

Студент, 3 курс специалитета

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

<sup>2</sup>ФГБУН Институт элементарной органической химии им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, Россия

E-mail: [sergei.gorlov@chemistry.msu.ru](mailto:sergei.gorlov@chemistry.msu.ru)

Тевинолы – одни из важнейших производных природного алкалоида тебаина. Эти соединения являются лигандами опиоидных рецепторов, благодаря чему широко используются в медицине и ветеринарии в качестве лекарственных средств [1]. При введении атомов фтора или фторсодержащих групп в молекулы биологически активных веществ их фармакологический профиль может изменяться, в частности за счет повышения липофильности и большей устойчивости к метаболическим процессам [2]. Поэтому получение новых фторсодержащих аналогов известных тевинолов является важной задачей, потому что такие структуры могут обладать более выгодным и безопасным фармакологическим профилем по сравнению с нефторсодержащими тевинолами.

В нашей работе были разработаны два подхода, позволяющие селективно получать оба С(20)-эпимера фторированных тевинолов **3** (Рис. 1). Было показано, что селективность образования разных эпимеров зависит от выбора способа его получения – введения перфторалкильного заместителя при помощи реагента Рупперта-Пракаша к нефторированным кетонам или присоединения металлорганических реагентов к фторсодержащим кетонам [3].

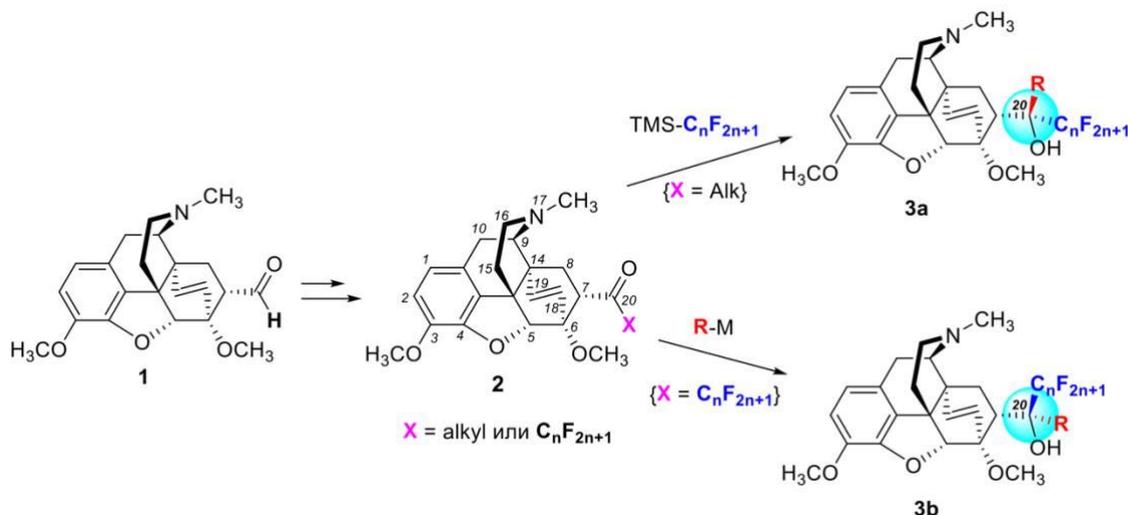


Рис. 1.

### 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, et al., *J. Med. Chem.*, **2015**, 58 (21), 8315-8359
3. I.V. Sandulenko, E.S. Kovaleva, M.V. Zelentsova, et al., *Org. Biomol. Chem.*, **2023** 21, 1440.



## Фосфорсодержащие 2-олеилоксипропилсульфаниламиды – синтез и оценка противоопухолевой активности

Гребенников Я.Н.<sup>1</sup>, Димухаметов М.Н.<sup>2</sup>, Миронов В.Ф.<sup>1,2</sup>, Волошина А.Д.<sup>1</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<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

E-mail: [zibra1901@yandex.ru](mailto:zibra1901@yandex.ru)

Карбоангидразы (КА) – семейство цинксодержащих металлоферментов, регулирующих клеточное дыхание и кислотно-щелочной баланс за счет превращения углекислого газа в бикарбонат. У человека выявлено 15 изоформ КА. Из них в развитии онкологических заболеваний ключевое значение имеют КА IX и КА XII. КА IX широко экспрессируется в раковых опухолях, поддерживает внутриклеточный pH, стимулирует миграцию опухолевых клеток, а ингибирование этого фермента может снизить пролиферацию опухолевых клеток, что делает его потенциальной мишенью для противоопухолевых препаратов. Рост интереса к сульфаниламидам обусловлен их способностью селективно ингибировать изоформы КА, ответственные за пролиферацию опухолей, посредством связывания с катионом цинка в активном центре фермента.

В настоящей работе предложен подход к высокоэффективному синтезу ряда потенциальных фосфорсодержащих ингибиторов КА (схема 1, соед. 1-6) и проведена оценка их противоопухолевой активности. Основой целевых молекул является доступная трехуглеродная платформа пропиленоксирана, несущая фосфорсодержащий заместитель, который способен проявлять свойства антиацидотика. Высокая реакционная способность аминов по отношению к оксирановому циклу позволяет провести конъюгацию с сульфаниламидом (соед. 1-3). Гидроксильная группа, образовавшаяся в результате региоселективного раскрытия оксирана, позволяет провести дополнительную модификацию путем этерификации олеиновой кислоты (соед. 4-6). Предполагается, что липофильная часть полученных соединений выполняет сразу несколько функций: известно, что олеиновая кислота может индуцировать апоптоз в опухолевых клетках за счет продукции активных форм кислорода и активации каспазы 3 [3], а высокая липофильность облегчает проникновение через клеточные мембраны.

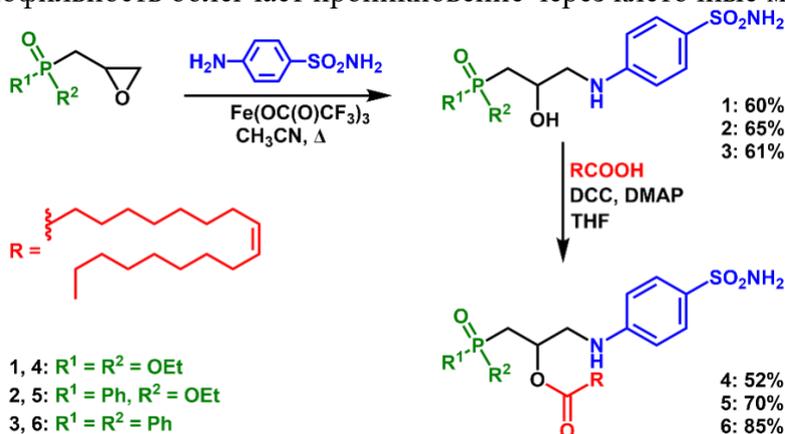


Схема 1. Синтез целевых соединений

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075-15-2020-777.

### Литература

1. Mboge M.Y., Mahon B.P. Carbonic Anhydrases: Role in pH Control and Cancer // *Metabol.* 2018. Vol 8. 19.
2. Supuran C.T., Scozzafava A. Applications of carbonic anhydrase inhibitors and activators in therapy // *Exp. Opin. Ther. Patents.* 2002. Vol 12. P. 217-242.
3. Carrillo Pérez C., Cavia Camarero M.D.M. Antitumor effect of oleic acid; mechanisms of action. A review // *Nutrición Hospitalaria.* 2012. Vol. 27. P. 1860-1865.





## Использование многокомпонентной реакции Уги в синтезе поликатионных амфифилов для генной терапии

Греков К. А., Ничуговский А. И., Пучков П. А.

Студент, 2 курс магистратуры

МИРЭА — Российский технологический университет,

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: grekov.kirill2018@yandex.ru

Генная терапия может быть многообещающей стратегией лечения различных заболеваний. Благодаря биологической безопасности, низкой стоимости и простоте производства, невирусные векторы имеют важные преимущества, чем и привлекли большое внимание ученых в последние несколько лет. Существенным достоинством липосом является их способность нацеливаться на специфические клетки. Перечисленные свойства липосом обуславливают интерес к поиску новых липосомальных составов [1].

Синтез строительных блоков для липосом может быть сложен и экономически неэффективен. Многокомпонентные реакции (MCR) позволяют интенсифицировать разработку сложных соединений и в короткий срок получать большие библиотеки соединений. Линейные синтезы требуют значительных затрат времени и денег для продвижения исходных материалов к сложным мишеням. MCR минимизируют затраты в виде времени и материалов, генерируя сложные мишени за один сходящийся шаг. MCR обычно работают при низких температурах и не требуют большого количества реагентов сверх участвующих субстратов (Рис. 1) [2].

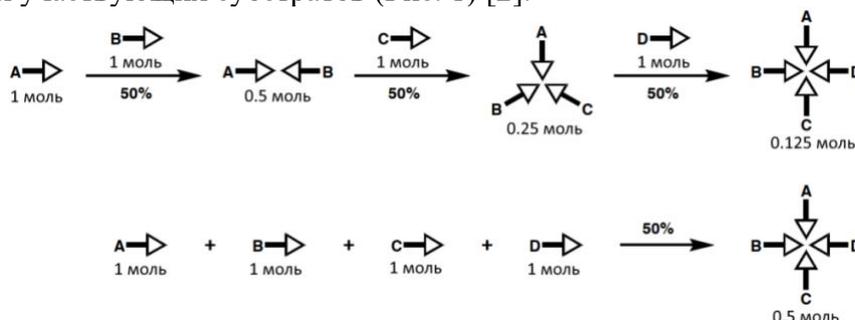


Рисунок 1. Сравнительная эффективность многостадийного синтеза и многокомпонентных реакций.

В данном исследовании разрабатывается новый подход к получению поликатионных амфифилов на основе многокомпонентной реакции Уги. Амфифилы представляют собой комбинацию гидрофильного и двух гидрофобных доменов, содержащие или не содержащие дополнительные гидроксильные заместители.

В реакции Уги участвуют 4 компонента: изонитрил, амин, карбонильное соединение и кислота. В качестве таковых нами использовали липофильный изонитрил, алкилированные производные бутандиамина, параформ и 2-гидроксиметилбензойная кислота. Полученные в ходе реакции Уги амидоамины восстанавливали до тетрааминов с последующим удалением защитных групп.

Таким образом, поликатионные амфифилы были получены с помощью многокомпонентной реакции, что позволило повысить общий выход, а время синтеза сократилось в два раза.

### Литература

1. Ramamoorth M., Narvekar A. Non viral vectors in gene therapy - An overview // Journal of Clinical and Diagnostic Research. JCDR Research & Publications Private Limited, 2015. Vol. 9, № 1. P. GE01–GE06.
2. Bienaymé H. et al. Maximizing synthetic efficiency: Multi-component transformations lead the way // Chemistry - A European Journal. Wiley-VCH Verlag, 2000. Vol. 6, № 18. P. 3321-3329.





## Получение новых гетеробивалентных полипептидных конъюгатов для диагностики рака предстательной железы

Григорьев Г.П., Петров С.А.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [gleb.grigorev@chemistry.msu.ru](mailto:gleb.grigorev@chemistry.msu.ru)

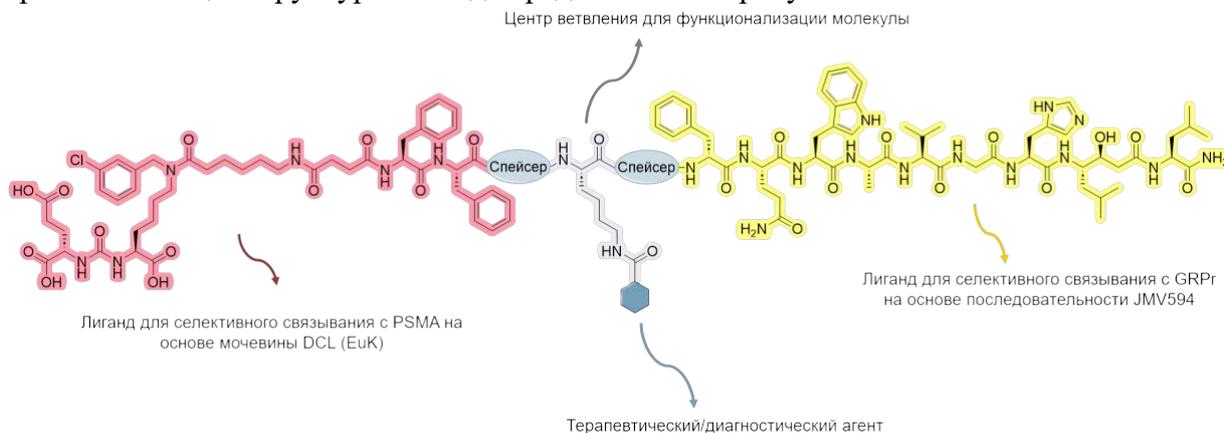
В настоящее время, разработка новых лекарственных препаратов для борьбы с онкологическими заболеваниями – это одна из главных задач в мире. Рак предстательной железы (РПЖ) находится на втором месте по заболеваемости и на пятом по смертности среди мужчин. Современные методы лечения и диагностики РПЖ имеют ряд недостатков такие как: послеоперационные осложнения, расстройства гормонального фона, низкая селективность и достоверность результатов.

Решить данную проблему помогает концепция адресной доставки, которая заключается в направленном транспорте лекарственного вещества в заданную область организма. Для осуществления данного подхода необходимо выбрать мишени активно экспрессирующие при РПЖ и разработать лиганды для селективного связывания с ними.

Одной из таких мишеней является простатический специфический мембранный антиген (ПСМА) – также известный как глутаматкарбоксипептидаза II (GCP II), представляющий собой трансмембранную металлопептидазу типа II [1].

Второй по распространённости мишенью при РПЖ является гастриновый рецептор (GRPR), он экспрессируется у 91% пациентов с РПЖ [2]. Путем объединения в одну молекулу лигандов направленных к ПСМА и направленных к рецептору, высвобождающему гастрин – можно получить гетеробивалентный лиганд. Применение концепции гетеробивалентных конъюгатов позволит объединить достоинства лигандов к каждой мишени в одной молекуле.

В настоящей работе были разработаны и оптимизированы методы синтеза гетеробивалентных лигандов, аффинных к обоим мишеням, содержащих различные терапевтические и диагностические агенты для адресной доставки в опухолевые клетки простаты. Общая структура лиганда представлена на рисунке:



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00066, <https://rscf.ru/project/22-73-00066/>

### Литература

1. Barinka C. A high-resolution structure of ligand-free human glutamate carboxypeptidase II // *Acta Crystallogr. Sect. F Struct. Biol. Cryst. Commun.* 2007. – V. 63. – № 3. – P. 150–153.
2. Patel O., Shulkes A., Baldwin G.S. Gastrin-releasing peptide and cancer // *Biochim. Biophys. Acta - Rev. Cancer.* 2006. – V. 1766. – № 1. – P. 23–41.



## Изучение 1,4-дигидро-1,2,4-бензотриазин-4-ильных радикалов Гуляев Д.А.<sup>1</sup>, Серых А.А.<sup>1,2</sup>, Гадимов Н.В.<sup>1,2</sup>, Сосунов Е.А.<sup>2,3</sup>, Третьяков Е.В.<sup>1</sup>

Аспирант, 3 год 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, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: [refihis53@mail.ru](mailto:refihis53@mail.ru)

Интерес к химии стабильных органических радикалов непрерывно растет в связи с их востребованностью в различных областях химии и материаловедения. В фокусе внимания находятся такие сферы применения радикалов как дизайн электроактивных компонентов гибких аккумуляторов и элементов солнечных батарей, создание высокоспиновых соединений, магнитных переключателей, элементов спинтроники и магнитно-упорядоченных систем, разработка оптоэлектронных устройств и материалов для биомедицинских приложений [1]. Бензо[1,2,4]триазинильные радикалы (радикалы Блаттера) обладают высокой стабильностью и характеризуются значительной делокализацией спиновой плотности. Они активно используются в молекулярном дизайне магнетиков, электропроводящих интерфейсов, в том числе фото-активных, а также в контролируемой радикальной полимеризации [2].

Разнообразные сферы применения триазинильных радикалов требуют подробного изучения их химических свойств. В данной работе изучен подход к синтезу полифторированных радикалов Блаттера, предполагающей взаимодействие соответствующих гидразоноилхлоридов **1a,b** с анилином в присутствии  $MnO_2$ . Показано, что в процессе данного взаимодействия образующиеся парамагнетики **2a,b** реагируют с анилином с образованием диамагнитных производных хиноидного типа **3a,b**.

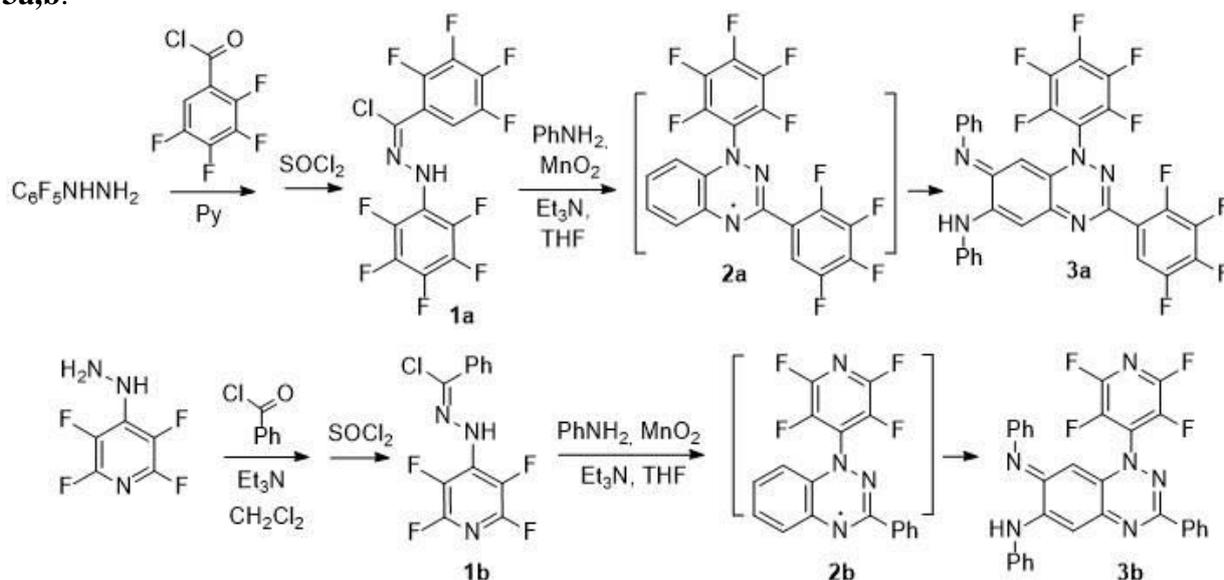


Схема 1. Взаимодействие гидразоноилхлоридов **1a,b** с анилином в присутствии  $MnO_2$

Полученные соединения представляют интерес в качестве хелатирующих лигандов в синтезе редокс-активных комплексов с металлами d- и f-ряда.

### Литература

- Zheng Y., Miao M., Kemei M. C., Seshadri R., Wudl F. The Pyreno-Triazinyl Radical-Magnetic and Sensor Properties // *Isr. J. Chem.* 2014. Vol. 54. P. 774-778.
- Constantinides C. P., Koutentis P. A., Krassos., H., Rawson J. M., Tasiopoulos A. J. Characterization and magnetic properties of a “super stable” radical 1,3-diphenyl-7-trifluoromethyl-1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazin-4-yl // *J Org. Chem.* 2011. Vol. 76. P. 2798–2806.

**N-окисльные радикалы в электрохимическом N-O сочетании с бензилазидами****Дворецкий А., Павельев С.А., Терентьев А.О.**

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: [19dv.and.99@gmail.com](mailto:19dv.and.99@gmail.com)

Органические азиды – это доступные и реакционноспособные субстраты, которые могут выступать предшественниками многих классов органических соединений. Азиды могут вступать в большое количество различных превращений с нуклеофилами, электрофилами, вступать в электроциклические и радикальные реакции. Значительная часть известных радикальных реакций азидов протекает через образование иминильного радикала, который, в зависимости от условий, может приводить к большому числу различных продуктов, таких как азины, амины, гетероциклические и карбонильные соединения и т.д. [1].

В настоящее время препаративная органическая электрохимия является одной из наиболее быстроразвивающихся областей современной органической химии [2]. Электрохимические процессы, как правило, позволяют отказаться от использования эквивалентных количеств окислителей или восстановителей. Среди всего разнообразия электрохимических процессов можно выделить малоизученную группу реакций, в которых участвуют стабилизированные N-окисльные радикалы [3].

В настоящей работе было обнаружено, что различные N-окисльные радикалы, генерируемые на аноде из соответствующих N-гидроксисоединений, селективно взаимодействуют с бензилазидами с образованием O-замещённых оксимов с фрагментом N-O-N. Главной особенностью данной работы является образование новой N-O связи в ходе рекомбинации иминильного и N-окисльного радикалов, синтезированных электрохимически.

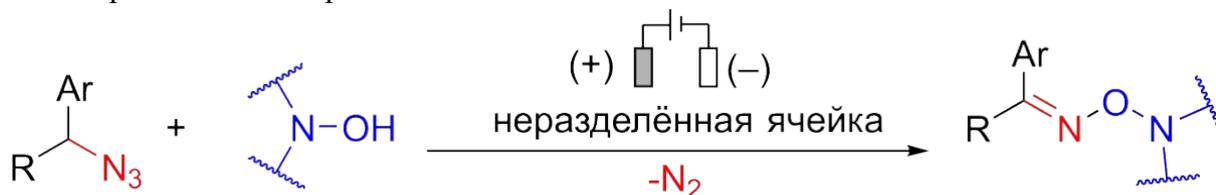


Схема 1. Реакция электрохимического N-O сочетания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 22-73-00083.

**Литература**

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



## Комплексы лантанидов с азотсодержащими лигандами

Дегтярева С. С.<sup>1,2</sup>, Бардонов Д. А.<sup>1,2</sup>, Афанасьева А. В.<sup>1,2</sup>, Черненький Ф. А.<sup>1,2</sup>,  
Ройтерштейн Д. М.<sup>1,2</sup>

Студентка, 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: [ssdegtyareva@edu.hse.ru](mailto:ssdegtyareva@edu.hse.ru)

Координационные и металлоорганические соединения лантанидов широко используются в химии. Они применяются в катализе, в качестве контрастных веществ для МРТ, в дисплеях и молекулярных термометрах.

В качестве предшественников в реакциях получения комплексов лантанидов с органическими лигандами чаще всего используются безводные галогениды лантанидов или их аддукты с тетрагидрофураном  $\text{LnHal}_3(\text{THF})_x$ . Однако низкая растворимость этих прекурсоров в органических растворителях сдерживает развитие химии лантанидов, поэтому в последнее время ведется активная работа по поиску новых исходных соединений для синтеза комплексов лантанидов.

Аддукты хлоридов редкоземельных элементов с полидентатными N-донорными лигандами обладают повышенной растворимостью в органических растворителях, поскольку введение этих лигандов в координационную сферу иона лантанида предотвращает ассоциацию и образование полиядерных комплексов, которые обладают более низкой растворимостью в органических растворителях.

В ходе выполнения данной работы мы синтезировали ряд комплексов лантанидов с 1,3,5-триметил-1,3,5-триазациклогексаном ( $\text{Me}_3\text{tach}$ ) и обнаружили большое разнообразие структур для комплексов различных лантанидов. Хлориды лантанидов начала ряда образуют в ходе реакции с  $\text{Me}_3\text{tach}$  структуру сэндвичевого типа (**Ln1**), лантаниды конца ряда кристаллизуются в виде комплексной ионной пары (**Ln2**). При реакции **Ln1** с бипиридином образуются соединения **Ln3**. При использовании 1,3,5-триизопропил-1,3,5-триазациклогексана был получен комплекс **Gd4**. В реакции хлоридов лантанидов с более стерически нагруженным лигандом 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононаном были получены комплексы **Ln5**.

Комплексы **Ln1** и **Ln3** хорошо растворимы в THF, толуоле и бензоле, но нерастворимы в алканах.

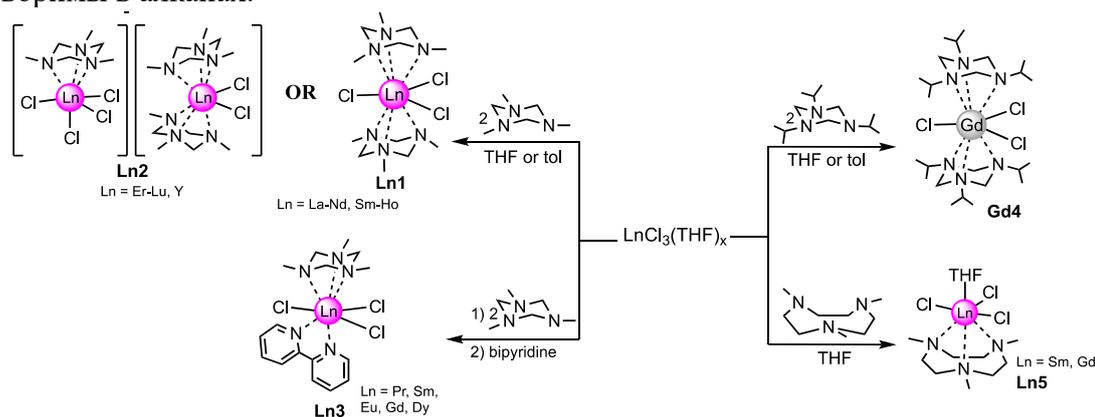


Схема 1. Синтез различных соединений лантанидов

Высокая растворимость **Ln1** и **Ln3** в некоординирующих растворителях открывает новые возможности для применения таких соединений в синтезе и в качестве катализаторов. Кроме того, проведенный анализ люминесцентных свойств показал, что система  $\text{LnCl}_3(\text{Me}_3\text{tach})_2$  может быть перспективной для создания люминесцирующих соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00312).

## Использование реакции Принса в синтезе новых соединений с противотуберкулезной активностью

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

Студент, 4 курс бакалавриата

МИРЭА — Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [deniskin.02d@mail.ru](mailto:deniskin.02d@mail.ru)

В настоящее время важной глобальной проблемой для здравоохранения является туберкулез. Около четверти населения во всем мире могут являться носителями латентной туберкулезной инфекции. Возбудитель туберкулеза *Mycobacterium tuberculosis* способен быстро формировать устойчивость к используемым лекарственным препаратам, поэтому для эффективного лечения заболевания, вызванного устойчивыми штаммами микобактерий, требуются новые лекарственные средства.

Спироциклическое соединение 1 обладает высокой активностью против *M. Tuberculosis*. В то же время в опытах на мышах оно дало неудовлетворительные результаты и дальнейшие исследования были прекращены [1]. Нами были синтезированы новые производные указанного соединения с целью получения эффективного и безопасного лекарственного средства против туберкулеза.

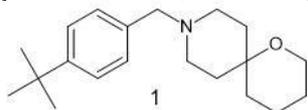


Рис. 1. Структура 9-[(4-tert-бутилфенил)метил]-1-окса-9-азаспиро[5.5]ундекана.

Известен способ получения 1-окса-9-азаспиро[5.5]ундеканового фрагмента из Вос-защищенного пиперидин-4-она в 4 стадии [1]. Недостатком данного метода является невысокий суммарный выход. Нами предложен простой одностадийный метод получения данного спироциклического фрагмента из N-замещенного пиперидин-4-она по реакции Принса. Для этого были использованы как протонные кислоты (70%  $H_2SO_4$ ,  $CH_3SO_3H$ ), так и кислоты Льюиса ( $BF_3 \cdot Et_2O$ ). Данный метод отличается от вышеупомянутого простотой и высокой атомной эффективностью.

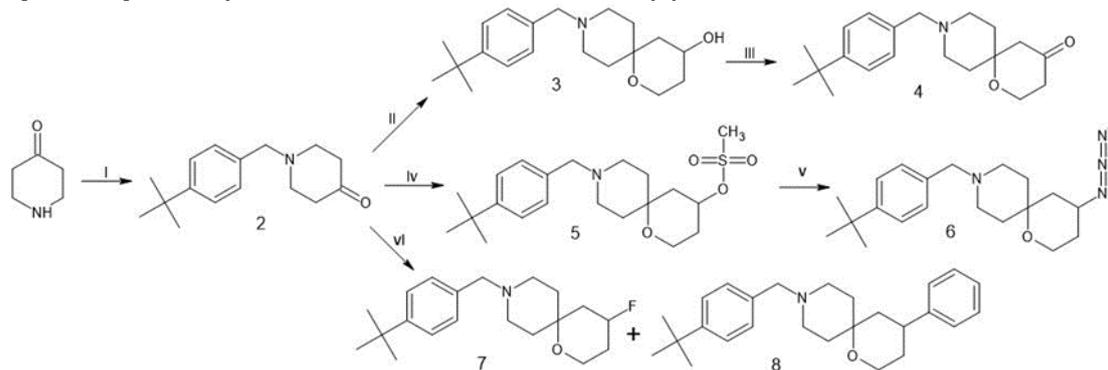


Схема 1. Реагенты и условия реакций: i. 4-tert-бутилбензил бромид,  $K_2CO_3$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_2Cl_2$ , к.т., 16 ч.; ii. бут-3-ен-1-ол, 70%  $H_2SO_4$ , к.т., 12 ч.; iii. реагент Десса-Мартина,  $CH_2Cl_2$ , 0 °С, 4 ч.; iv. бут-3-ен-1-ол,  $CH_3SO_3H$ ,  $CH_2Cl_2$ , к.т., 24 ч.; v.  $NaN_3$ , ДМФА, 80 °С, 24 ч.; vi. Бут-3-ен-1-ол,  $BF_3 \cdot OEt_2$ , бензол, 40 °С, 16 ч.

Структуры соединений 2-8 подтверждены методами LCMS и NMR  $^1H$ ,  $^{13}C$ . Противотуберкулёзная активность изучается.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант FSFZ-2023-004).

### Литература

- Guardia A. et al. Easy-to-synthesize spirocyclic compounds possess remarkable in vivo activity against *Mycobacterium tuberculosis* // Journal of Medicinal Chemistry. 2018. Vol. 61. P. 11327-11340.

**Синтез замещенных 1,2-диоксоланов и их фунгицидная активность**Дмитриева В.Е.<sup>1,2</sup>, Скокова К.В.<sup>2</sup>, Радулов П.С.<sup>2</sup>, Ярёмченко И.А.<sup>1,2</sup>, Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>

Студент, 4 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: [dmitrieva.viktoriaa@yandex.ru](mailto:dmitrieva.viktoriaa@yandex.ru)

Последние несколько десятилетий органические пероксиды привлекают внимание научного сообщества как биологически активные вещества благодаря широкому спектру проявляемой активности: антималярийной, фунгицидной, противовирусной, противоопухолевой, антибактериальной [1, 2]. Особенно интенсивно химия пероксисоединений начала развиваться с открытием Артемизинина, поскольку появилась необходимость поиска новых методов синтеза его синтетических аналогов – циклических пероксидов.

Ранее в Лаборатории исследования гомолитических реакций был разработан метод получения мостиковых 1,2,4,5-тетраоксанов из 1,3-дикетонных и водного пероксида водорода в спирте. Нами было обнаружено, что при проведении данного превращения в безводных условиях результатом реакции являются ранее неизвестные замещенные 1,2-диоксоланы.

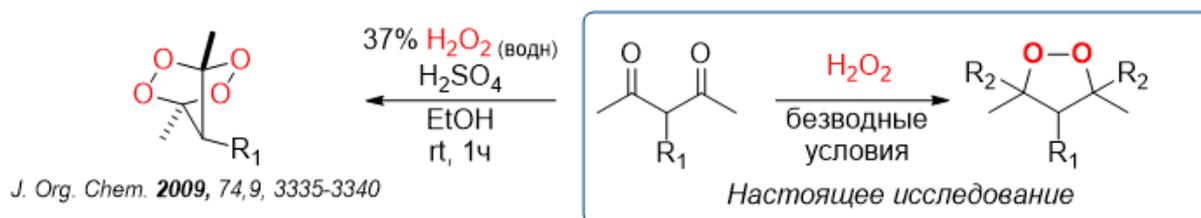


Схема 1. Синтез циклических пероксидов из 1,3-дикетонных

В настоящей работе нам удалось разработать метод получения замещенных-1,2-диоксоланов, заключающийся в кислотно-катализируемом взаимодействии пероксида водорода с 1,3-дикетонами. В рамках работы дополнительно были проведены биологические испытания и обнаружено, что полученные соединения обладают фунгицидной активностью против фитопатогенных грибов *Venturia inaequalis*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium moniliforme* и *Bipolaris sorokiniana*.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-73-20190

**Литература**

1. Ivan A. Yaremenko, Peter S. Radulov, Yulia Y. Belyakova, Arina A. Demina, Dmitriy I. Fomenkov, Denis V. Barsukov, Irina R. Subbotina, Fabrice Fleury, and Alexander O. Terent'ev. Catalyst Development for the Synthesis of Ozonides and Tetraoxanes Under Heterogeneous Conditions: Disclosure of an Unprecedented Class of Fungicides for Agricultural Application // *Chem. Eur. J.* – 2020. – V. 26. – I. 24. – P. 4734–4751.
2. Ivan A Yaremenko, Peter S Radulov, Yulia Y Belyakova, Arina A Demina, Dmitriy I Fomenkov, Denis V Barsukov, Irina R Subbotina, Fabrice Fleury, Alexander O Terent'ev Cyclic Organic Peroxides as New Fungicides against Phytopathogenic Fungi // *Agrochemicals.* – 2023. – T. 2. – №. 3. – С. 355-366.



**Иницируемое белым светом [Mn]-катализируемое анти-Марковниковское гидросилилирование***Дроздов А.П.<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 РАН, Москва, Россия**E-mail: drozdun@mail.ru*

Гидросилилирование – это реакция присоединения Si–H-фрагмента к кратной C=C-связи. С экономической точки зрения, гидросилилирование алкенов, катализируемое металлами, является одним из крупнейших применений гомогенного катализа [1].

Данная работа посвящена разработке нового метода радикального гидросилилирования в среде белого света. Предложена двухкомпонентная каталитическая система, состоящая из коммерчески доступных реагентов, полученная их смешиванием при комнатной температуре и атмосферном давлении [2]. Метод применим к терминальным алкенам, производным стирола, аллилбензолу и др., а также к широкому кругу алкил-, фенил- и силокси-содержащим третичным гидридсиланам. Эти условия оказались эффективными для гидросилилирования таких газообразных реагентов, как этилен и ацетилен.

Метод легко масштабируется в условиях реактора периодического действия и условиях проточного микрореактора. Масштабирование реакции до граммовых количеств в реакторе периодического действия позволяет получить продукт с выходом 90% за 3-5 часов. После оптимизационных экспериментов было продемонстрировано, что проведение реакции в условиях проточного микрореактора приводит к получению желаемых продуктов с высокими выходами в течение 1-2 часов.

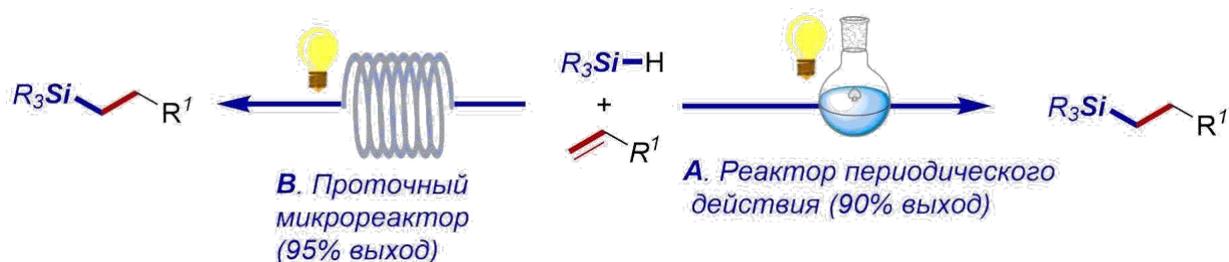


Схема 1. Реакция гидросилилирования в условиях А и В

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 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., Filatov S.A., Drozdov A.P., Tereshchenko A.A., Knyazev P.A., Guda A.A., Beletskaya I.P., Arzumanyan A.V. White-Light initiated Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>/HFIP-Catalyzed anti-Markovnikov hydrosilylation of alkenes // *J. Catal.* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.115269>.

## Синтез амфифильных ННС-комплексов палладия на основе имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты

Дуглав Д.П.<sup>1</sup>, Радаев Д.Д.<sup>1</sup>, Бурилов В.А.<sup>1</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: [daria.dughlav@mail.ru](mailto:daria.dughlav@mail.ru)

В современной органической химии наблюдается большой интерес к солям имидазолия и ННС-комплексам палладия на их основе. Это обусловлено широким применением данных веществ в катализе реакций кросс-сочетания.

Имидазол-4,5-дикарбоновая кислота является удобной платформой для синтеза лабильных ННС-комплексов. Отщепление имидазольных фрагментов с образованием палладиевых частиц в таких комплексах облегчено за счет акцепторного эффекта сложноэфирных фрагментов. Также структура имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты позволяет придать комплексам амфифильные свойства за счет модификации карбоксильных групп и атомов азота имидазольного кольца заместителями различной природы.

Перспективным направлением является синтез ННС-комплексов палладия с алкиленовыми линкерами на основе солей бис-имидазолия. Структура данных соединений позволяет получать комплексы с закрепленной *цис*-конфигурацией, что способствует лучшему пространственному разделению гидрофильной и гидрофобной областей молекулы.

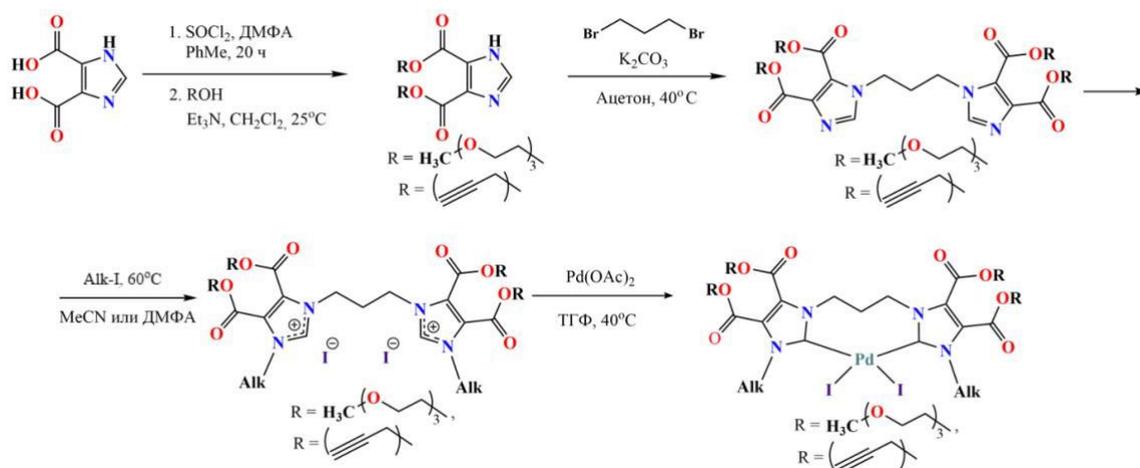


Схема 1. Синтез ННС-комплексов палладия из имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты

В ходе данной работы по представленной схеме были синтезированы новые амфифильные ННС-комплексы палладия с пропиленовым линкером, имеющие в своей структуре гидрофильные триэтиленгликолевые фрагменты и гидрофобные алкильные заместители.

Выражаем благодарность РНФ № 22-13-00304 за финансовую поддержку.

**Супрамолекулярная димеризация  $\alpha$ -галоалкилзамещенных пиридин-конденсированных 1,2,4-селенодиазолов посредством четырехцентральной халькогенной связи  $Se_2N_2$  в твердой фазе**

*Духновский Е.А., Цховребов А.Г.*

*Аспирант, 2 год обучения*

*Российский университет дружбы народов,  
факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия*

*E-mail: [1142220140@rudn.ru](mailto:1142220140@rudn.ru)*

Одной из важных задач в кристаллохимическом дизайне является целенаправленное конструирование супрамолекулярных систем, построенных путем синтонов в твердой фазе. Ранее нами были описаны беспрецедентные катионные 1,2,4-селенодиазолы, полученные за счет гетероциклизации 2-пиридилселенилгалогенидов с нитрилами [1]. Данные гетероциклы продемонстрировали способность к образованию антипараллельных симметричных супрамолекулярных димеров за счет четырехцентральной халькогенной связи  $Se_2N_2$  в твердой фазе. Однако для некоторых 1,2,4-селенодиазолов такая димеризация не всегда наблюдалась ввиду внесения большего вклада других слабых взаимодействий в упаковку соединения [2].

В данной работе получены  $\alpha$ -галоалкилзамещенные пиридин-конденсированные соли 1,2,4-селенодиазолия путем окисления соответствующего 2,2'-дипиридилселенида (1, 2) с последующей циклизацией образующегося *in situ* 2-пиридилселенилгалогенида или 4-метил-2-пиридилселенилгалогенида с соответствующими  $\alpha$ -галоалкилнитрилами (Схема 1).

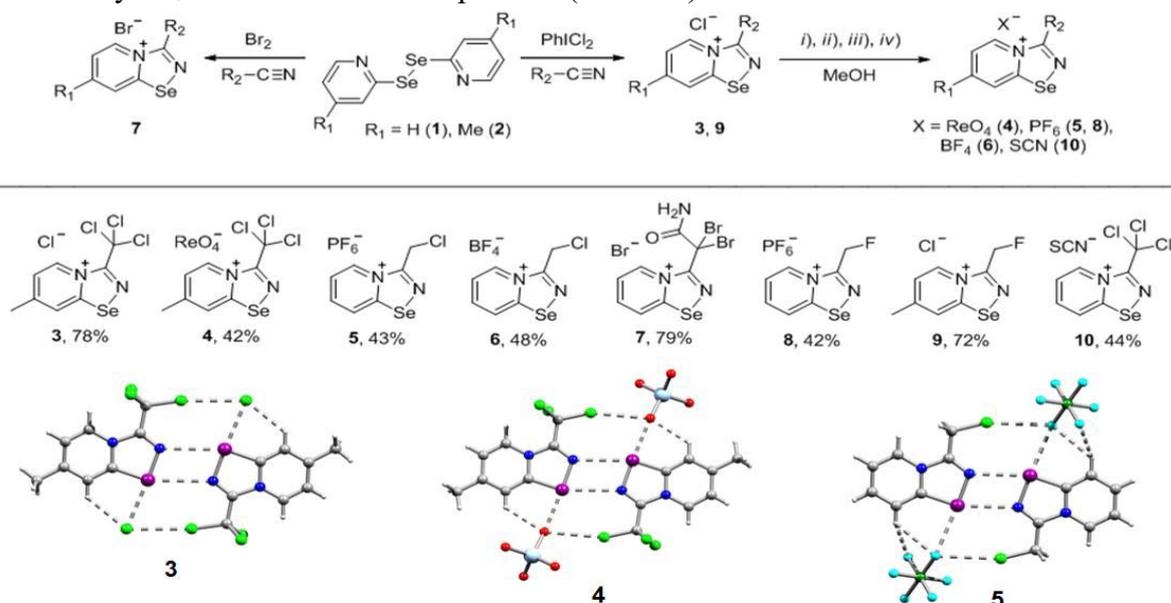


Схема 1. Синтез и ряд структур  $\alpha$ -галоалкилзамещенных пиридин-конденсированных солей 1,2,4-селенодиазолия

Будет показано, что введение галогена в  $\alpha$ -положение заместителя при селенодиазолиевом кольце может быть эффективным методом для направленной супрамолекулярной димеризации 1,2,4-селенодиазолиевых солей в твердой фазе.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (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 Trans. 2021. Vol. 50. P. 10689–10691.
2. 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.

## Новые аналоги субпорфиразинов бора с расширенной $\pi$ -системой: синтез и перспективы применения в тераностике

Еремеев Р.О.<sup>1</sup>, Бурцев И.Д.<sup>2</sup>, Кузьмин В.А.<sup>2,3</sup>

Аспирант 2-го года обучения

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1

<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д.4

<sup>3</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, Россия, Москва, Каширское шоссе, д. 31

E-mail: [roma.chem.dep@mail.ru](mailto:roma.chem.dep@mail.ru)

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – это современный активно-развивающийся метод лечения онкологических заболеваний, основанный на избирательном накоплении молекулы-фотосенсибилизатора в опухоли с последующим протеканием в ней фотохимической реакции. Примерами таких молекул-фотосенсибилизаторов являются субфталоцианины бора, а также их азааналоги (субпорфиразины), являющиеся перспективными агентами для ФДТ (рис. 1). Использование известных лекарственных препаратов с собственными мишенями действия в качестве аксиальных заместителей для данных молекул позволяет создать лекарства двойного действия, а расширение  $\pi$ -электронной системы макрокольца дает возможность улучшить флуоресценцию фотосенсибилизатора для лучшей визуализации опухоли (рис. 1).

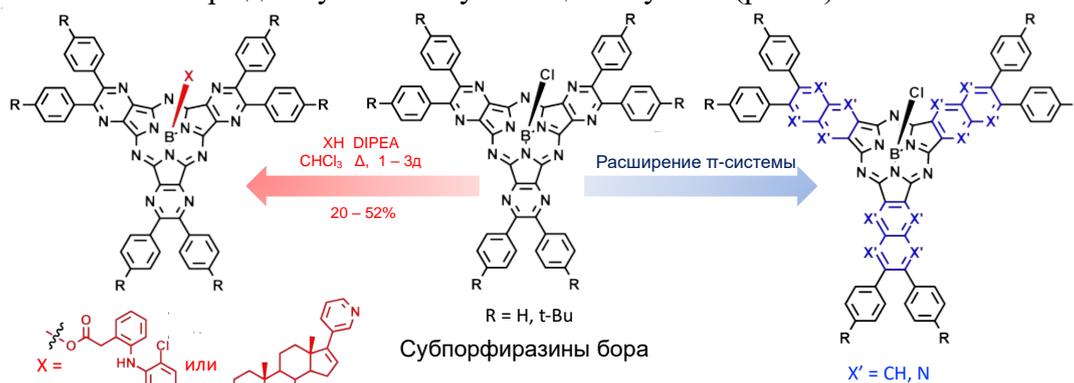


Рис. 1. Целевые комплексные соединения бора.

С целью смещения максимума поглощения и испускания целевых соединений в область прозрачности биологических тканей проведено расширение периферической системы сопряжения. В качестве исходного соединения в синтезе комплексов использован 2,3-фенилхиноксалин-6,7-дикарбонитрил, полученный из коммерчески доступного *o*-дибромбензола в 5 стадий. Полученные макроциклы обладают максимумом поглощения при 649 нм, что на 95 нм смещено в ближнюю ИК область относительно субпорфиразинов с пиразиновыми фрагментами по периферии макрокольца.

Полученные новые спектрально-чистые координационные соединения бора продемонстрировали высокие значения квантового выхода генерации синглетного кислорода ( $\Phi_{\Delta} = 0,21 \div 0,66$ ) и квантового выхода флуоресценции ( $\Phi_{\text{fl}} = 0,13 \div 0,50$ ), что делает их перспективными в тераностике онкологических заболеваний.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-73-10076.

**Тиоцианат-содержащие протонные ионные жидкости тройного назначения в хемодивергентном синтезе имидазооксазолтионов и имидазотиазолонов**

**Ермолаев В.П.<sup>1</sup>, Ратманова Н.К.<sup>2</sup>, Андреев И.А.<sup>2</sup>, Баранов В.В.<sup>3</sup>,  
Кравченко А.Н.<sup>3</sup>, Иванова О.А.<sup>4</sup>, Трушков И.В.<sup>2,3</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>Национальный медицинский исследовательский центр детской гематологии,  
онкологии и иммунологии им. Дмитрия Рогачева, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [v.ermolaev2004@mail.ru](mailto:v.ermolaev2004@mail.ru)

Недавно нашей научной группой была предложена новая концепция использования тиоцианат-содержащих протонных ионных жидкостей (ПИЖ, В:HNCS) **тройного назначения**, выступающих согласованно в качестве регенерируемой реакционной среды, кислотного инициатора реакции, и нуклеофильного реагента, успешно применённая в хемодивергентном синтезе востребованных аналогов биоактивных азотсодержащих гетероциклических соединений [1, 2]. Целью данной работы стало расширение круга субстратов, способных вступать в реакции с SCN-ПИЖ 3-в-1. Тщательная оптимизация условий реакции обеспечила селективное превращение производных 5-гидрокси-4,5-дифенил-1,5-дигидро-2H-имидазол-2-(ти)она **1** в соответствующие продукты кинетического (**2**) и термодинамического (**3**) контроля с высокими выходами (Схема 1).

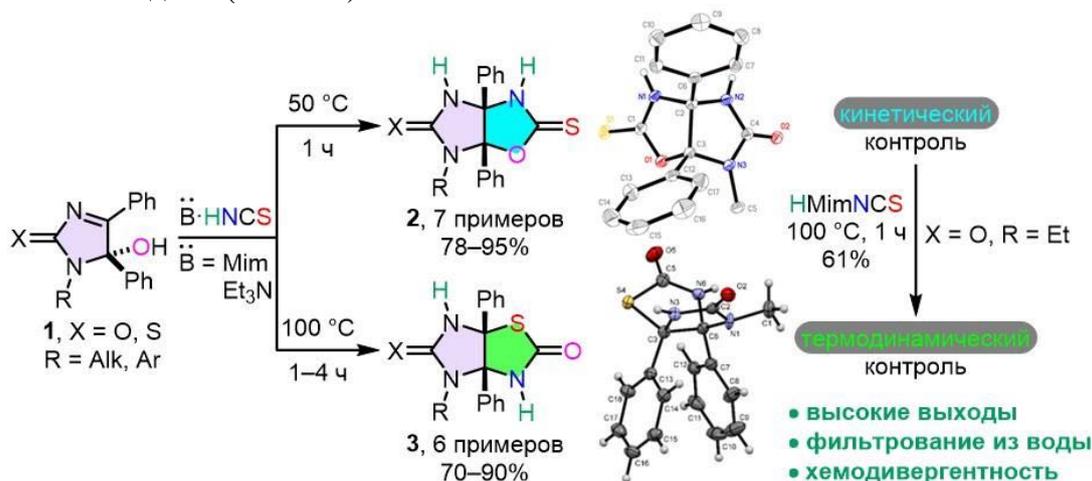


Схема 1. Хемодивергентный синтез имидазооксазолтионов **2** и имидазотиазолонов **3**

Следует отметить, что соединения **2** не были описаны в литературе ранее [3]; их получение и изомеризация (**2** → **3**) позволили сделать вывод о механизме превращения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10212).

### Литература

- Andreev I.A., Ratmanova N.K., Augustin A.U., Ivanova O.A., Levina I.I., Khrustalev V.N., Werz D.B., Trushkov I.V. Protic Ionic Liquid as Reagent, Catalyst, and Solvent: 1-Methylimidazolium Thiocyanate // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. Vol. 60. P. 7927–7934.
- Ratmanova N.K., Andreev I.A., Shcherbinin V.A., Ivanova O.A., Levina I.I., Khrustalev V.N., Trushkov I.V. Triple role of thiocyanate-containing protic ionic liquids in chemodivergent ring-opening of 1,3-indanedione-derived donor-acceptor cyclopropanes // *J. Mol. Liq.* 2023. Vol. 385. P. 122401.
- Kravchenko A.N., Antonova M.M., Baranov V.V., Nelyubina Y.V. Novel Method for the Synthesis of Substituted Imidazothiazolones // *Synlett* 2015. Vol. 26. P. 2521–2526.

**Твердофазный синтез олигомеров отрицательно заряженных пептидно-нуклеиновых кислот (ОЗ ПНК)****Есенина А.А., Нестеркова Е.В.**

Студент, 2 курс магистратуры

*МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, кафедра биотехнологии и промышленной фармации, Москва, Россия*E-mail: [annesenina37@gmail.com](mailto:annesenina37@gmail.com)

ПНК – полиамидные миметики нуклеиновых кислот, имеющие большой научно-практический потенциал [1]. Значительный интерес представляют отрицательно заряженные  $\gamma$ -се-ПНК (рис. 1а), преодолевающие такие недостатки классических *aeg*-ПНК, как недостаточная растворимость в воде, самоагрегация в физиологических условиях и низкая биодоступность [2].

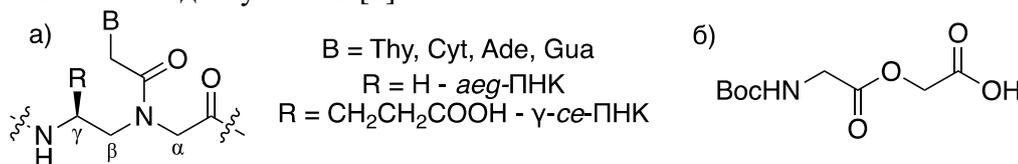


Рис. 1. а) Модификации ПНК; б) Структурная формула глицилгликолатного (ГГ) линкера

На сегодняшний день перед исследователями стоит задача оптимизации протоколов твердофазного синтеза (ТФС) и отщепления от полимерного носителя олигомеров  $\gamma$ -се-ПНК, так как кислые условия, применяемые для *aeg*-ПНК, оказались слишком жесткими и не обеспечивают выхода целевого продукта, достаточного для дальнейших исследований [3].

В ходе работы были проведены синтезы модельных олигомеров ПНК, содержащих  $\gamma$ -се-мономер, по модифицированным протоколам. Установлено, что введение линкера между смолой и олигомером ПНК снижает деградацию последовательности при отщеплении в сильнокислых условиях, при этом применение  $\beta$ -Ala-линкера вместо Gly-линкера повышает эффективность ТФС (таблица 1, №№1-4). Использование глицилгликолатного линкера (рис. 1б) позволяет подобрать такие щелочные условия отщепления, которые приводят к кратному увеличению выхода целевого олигомера (таблица 2, №№5-6).

Таблица 1. Сравнение расчетных выходов модельных олигомеров

№	Последовательность олигомера	Условия отщепления	Линкер	Выход, %
1	АСАТ $\gamma$ -се	TFA:TfOH:TIS = 4:1:1 -8 °С – -5 °С, 1.5 часа	H (нет)	-
2	АСАТ $\gamma$ -се		Gly	7
3	АСАТ $\gamma$ -се		$\beta$ -Ala	9
4	АСТ $\gamma$ -сеА		$\beta$ -Ala	10
5	Gly-Т $\gamma$ -сеТ $\gamma$ -се-Gly	NaOH (0.4 М) в смеси EtOH/H <sub>2</sub> O, 20 °С, 15 минут	ГГ	56
6	Т $\gamma$ -сеТ $\gamma$ -сеТ $\gamma$ -се-Gly		ГГ	69

**Литература**

- Nielsen P.E. et al. Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide //Science. 1991. Vol. 254. P. 1497-1500.
- Brodyagin N. et al. Chemical approaches to discover the full potential of peptide nucleic acids in biomedical applications //Beilstein journal of organic chemistry. 2021. Vol. 17. – № 1. – С. 1641-1688.
- Dezhenkov, A.V. Synthesis of anionic PNA oligomers including  $\gamma$ -carboxyethyl thymine monomers / A.V. Dezhenkov, M.V. Tankevich, E.D. Nikolskaya et al. // Mend. Comm. 2015 Vol. 25(1). P. 47-48.



## Синтез и свойства органических пуш-пульных красителей на основе трифениламина для биомедицинских применений

Ефремов А.Н.,<sup>1,2</sup> Дядищев И.В.,<sup>1</sup> Исаева Ю.А.,<sup>1</sup> Луносов Ю.Н.<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 синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [andrei.efremov@chemistry.msu.ru](mailto:andrei.efremov@chemistry.msu.ru)

Донорно-акцепторные (Д-А) красители находят применения в самых разных областях электроники и фотоники: в качестве люминесцентных материалов, компонентов органических светоизлучающих диодов [1], дырочно-транспортных материалов в перовскитных солнечных батареях [2].

Д-А красители, обладающие поглощением и излучением света в красном или ближнем ИК спектральном диапазоне, также могут иметь применение в медицине, поскольку данный диапазон полупрозрачен для человеческих тканей, в связи с чем получение и исследование новых Д-А соединений представляет собой перспективное направление для разработки новых методов диагностики и лечения рака [3,4].

В данной работе синтезированы новые Д-А органические красители, состоящие из электронодонорных бис(метокси)трифениламиновых фрагментов, соединенных с концевыми дициановинильными или пиридиниевыми электроноакцепторными группами через  $\pi$ -сопряженные спейсеры. Высокая чистота и заданная структура всех полученных соединений была доказана комплексом современных физико-химических методов анализа. Было исследовано влияние природы акцепторного фрагмента на оптические и электрохимические свойства, фазовое поведение и термостабильность полученных соединений. Для оценки пригодности веществ для биомедицинских целей было проведено исследование их способности генерировать активные формы кислорода, а также изучена цитотоксичность соединений на свету и в темноте.

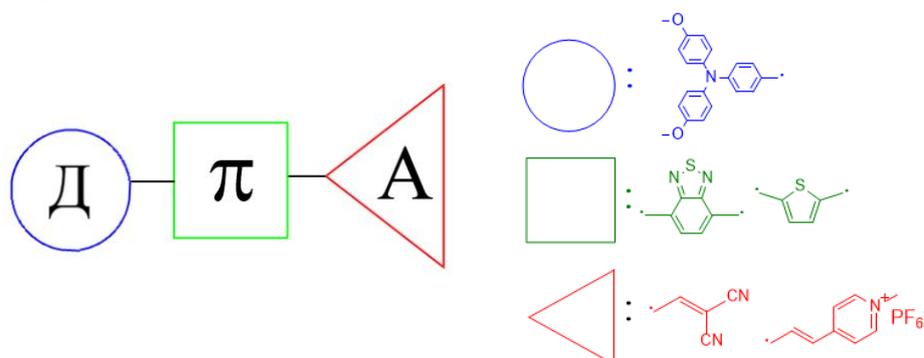


Рис.1. Общая схема Д-А молекулы и структуры молекул красителей

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (FFSM-2021-0005).

### Литература

- Justin Thomas K. R. et al. 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.
- Paek S. et al. Dopant-Free Hole-Transporting Materials for Stable and Efficient Perovskite Solar Cells // *Adv Mater.* 2017. Vol. 29, P. 1606555.
- Lu B. et al. Organic conjugated small molecules with donor–acceptor structures: design and application in the phototherapy of tumors // *Mater. Chem. Front.* 2022. Vol. 6, P. 2968–2993.
- Luponosov Yu. N. et al. Nanoparticles of Push–Pull “Triphenylamine-Based Molecules for Light-Controlled Stimulation of Neuronal Activity” // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2024. Vol. 10. № 2. P. 1139–1152.

**[3+2]-Циклоприсоединение нитрилоксидов к 3а,6-эпоксизоиндолам****Жагрова С.А., Шелуха Е.Р., Мерцалов Д.Ф., Зайцев В.П.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва, Россия

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

В последние несколько лет на кафедре органической химии РУДН стали активно разрабатываться методы синтеза конденсированных полициклических структур при помощи реакций циклоприсоединения. Было показано, что ранее полученные 3а,6-эпоксизоиндолы могут вступать в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с ароматическими азидами с образованием триазольного фрагмента. [1]

Целью данной работы стало изучение реакции [3+2]-циклоприсоединения активированных нитрилоксидов, образующихся *in situ* из хлороксимов в присутствии оснований, к 3а,6-эпоксизоиндолам. Было установлено, что данное взаимодействие приводит к образованию замещённых изоксазолов. (Схема 1)



Схема 1. [3+2]-Циклоприсоединение нитрилоксида к 3а,6-эпоксизоиндолам

Была проведена оптимизация условий реакции [3+2]-циклоприсоединения, установлено, что наиболее благоприятными условиями протекания реакции является использование триэтиламина в диоксане при кипячении, также были проведены квантово-механические расчёты энергий переходных состояний.

Стоит отметить, что уже известные представители изоксазолов обладают высокой биологической активностью и могут использоваться в качестве препаратов с гипогликемическим, антиканцерогенным, анальгетическим, противовоспалительным, противомикробным и противогрибковым действием [2].

**Литература**

1. Vladimir P. Zaytsev, Dmitriy F. Mertsalov et al; [3+2] Cycloaddition of *o*-nitrophenylazid to 3а,6-epoxyisindoles. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2017, 53(11), 1199–1206.
2. О.В. Демина, А.В. Лаптев, А.Ю. Лукин, Н.Е. Беликов, К.В. Звездин, М.А. Фомин, А.А. Ходонов, С.Д. Варфоломеев, В.И. Швец. Синтез новых 3,5-замещённых изоксазолов с потенциальной антиагрегационной активностью. // Вестник МИТХТ. – 2010. - Т. 5, № 6.



**Оценка качества декомпозиции молекул с учётом сопряжения фрагментов при помощи электростатического потенциала****Жанатаев И.А., Шульга Д.А., Иванов Н.Н., Шаймарданов А.Р., Палюлин В.А.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: [ilias.zhanataev@chemistry.msu.ru](mailto:ilias.zhanataev@chemistry.msu.ru)*

В последние годы активно используется фрагментный подход разработки лекарственных средств Fragment-Based Drug Discovery (FBDD) [1]. Недавно нами был представлен метод обратного фрагментного подхода (R-FBDD), который позволяет определить вклад конкретных фрагментов в энергию взаимодействия всего лиганда с мишенью с использованием оценочных функций [2]. В рамках подхода была предложена процедура автоматической декомпозиции лигандов на химически обоснованные фрагменты. Однако был выявлен ряд случаев, в которых данный алгоритм разбивки не позволяет декомпонировать молекулу и, в дальнейшем, выделить вклады фрагментов однозначно в соответствии с представлениями органической химии [3]. Такая проблема характерна для имеющих сопряженную связь, но четко различимых фрагментов.

В работе исследуется влияние сопряжения и различных схем разбиения на качество описания молекулярного электростатического потенциала (МЭП), оценивающего электростатическую составляющую межмолекулярных взаимодействий. Схема разбивки, дающая наименьшую ошибку в воспроизведении МЭП всей молекулы при помощи фрагментов, является предпочтительной.

В работе для анализа была подобрана молекула, содержащая сопряженный кислород дифенилового эфира и две различные по свойствам фенильные части. Молекула была разбита на фрагменты в соответствии со схемой 1. Для целой молекулы была построена решетка точек и рассчитан электростатический потенциал в приближение RHF/6-31G(d) для каждого из пяти выделенных фрагментов в наиболее приближенных к нему точках решетки. Оценивалось изменение потенциала при переходе к описанию МЭП молекулы при переходе к ее фрагментному представлению по одной из схем.

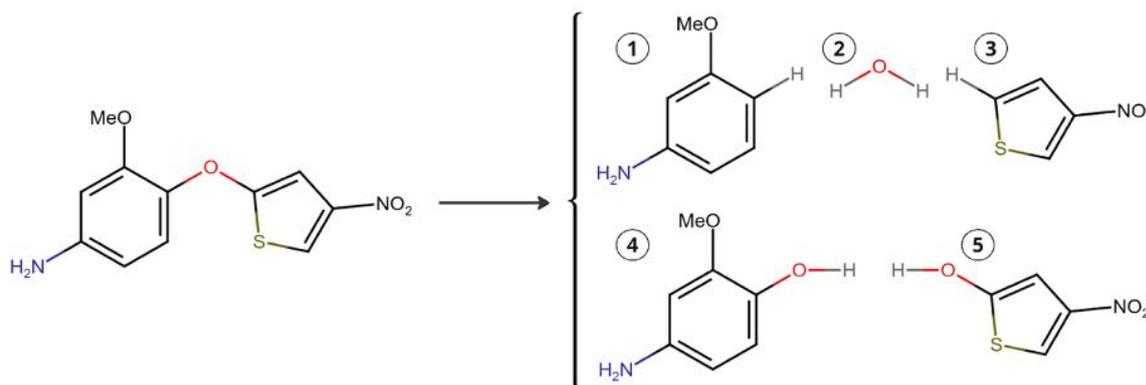


Схема 1. Декомпозиция замещенного фенил-тиофенового эфира на фрагменты

В результате работы изучено влияние выбора схемы декомпозиции на качество описания сопряжения с помощью оценки ошибки эталонного МЭП молекулы.

**Литература**

1. Murray CW, Rees DC. The rise of fragment-based drug discovery // Nature Chemistry. 2009 Jun;1(3):187-192.
2. Shulga DA, Ivanov NN, Palyulin VA. In Silico Structure-Based Approach for Group Efficiency Estimation in Fragment-Based Drug Design Using Evaluation of Fragment Contributions // Molecules. 2022; 27(6):1985.
3. Ivanov NN, Shulga DA, Palyulin VA. Decomposition of Small Molecules for Fragment-Based Drug Design // Biophysica. 2023; 3(2):362-372.



## Подход к ускорению стадии тиолиза для удаления защитной *o*-NBS-группы

**Животова Ю. С., Завгородний М. С.**

Студент, 4 курс бакалавриата

МИРЭА – Российский технологический университет, институт Тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, кафедра Биотехнологии и промышленной фармации, Москва, Россия

E-mail: [zhivotovajulia51@gmail.com](mailto:zhivotovajulia51@gmail.com)

ПНК являются миметиками природных нуклеиновых кислот, в которых фосфодиэфирный остов заменен полиамидным остовом [1].

Ключевым интермедиатом для синтеза мономеров ПНК является псевтопептидный фрагмент – вторичный амин (Схема 1). Одним из основных способов его получения является конденсация Мицунобу с последующим тиолизом.

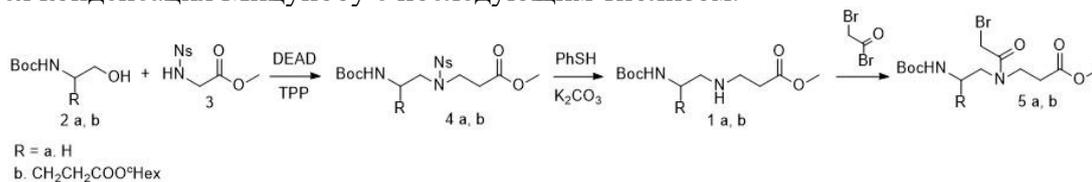


Схема 1. Общая схема синтеза ПНК

Изучив литературные данные, мы предположили механизм тиолиза, описанный на схеме 2 [3, 4]. На первом этапе происходит образование тиофенолят-иона (лимитирующая стадия), а на второй тиофенолят-ион взаимодействует с **4 a, b**, образуя вторичный амин.

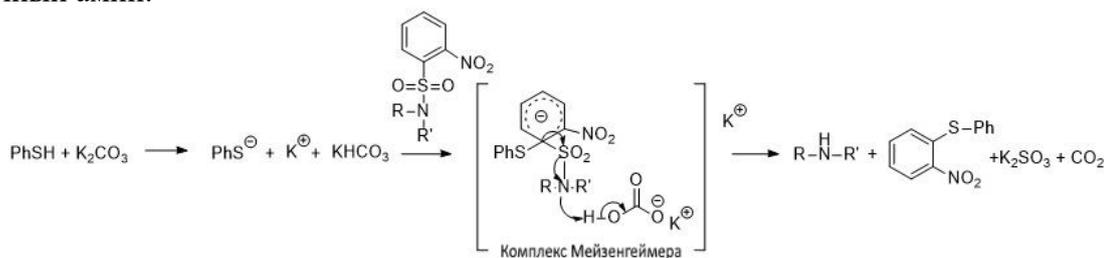


Схема 2. Предполагаемый механизм тиолиза

Таким образом, на основе механизма необходимо ускорить лимитирующую стадию, т.е. получение тиофенолят-иона.

Для получения тиофенолят-иона мы использовали гидрид натрия, как сильное основание. Реакция протекает полностью за 15 минут, вместо 6 часов [2].

Для бромацетамидных производных выход на три стадии исходя из спиртовой компоненты составляет 83% (**5a**) и 76% (**5b**) [2].

За счёт сокращения времени протекания тиолиза удалось повысить выход бромацетамидных производных на основе глутаминовой кислоты **5b**.

### Литература

- Nielsen P. E. et al. Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide //Science. – 1991. – Т. 254. – №. 5037. – С. 1497-1500.
- Boyarskaya N. P. et al. Synthesis of protected pseudopeptides from dicarboxylic amino acids by Mitsunobu condensation //Tetrahedron letters. – 2005. – Т. 46. – №. 43. – С. 7359-7362..
- Li J. J. Name reactions: a collection of detailed mechanisms and synthetic applications. – Springer Science & Business Media, 2014, ISBN 978-3-319-03978-7, P. 268-269
- Zerong Wang: Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents. John Wiley & Sons, New Jersey 2009, ISBN 978-0-471-70450-8, P. 1159–1163.



## Фотоиндуцированное радикальное алкилирование альдегидов алкилтрифторборатами калия

Жиляев К.А.<sup>1,2</sup>, Зубков М.О.<sup>2</sup>, Косококов М.Д.<sup>2</sup>, Дильман А.Д.<sup>2</sup>

Студент, 6 курса 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: [lirokshd@gmail.com](mailto:lirokshd@gmail.com)

В работе предложен новый метод прямого радикального присоединения к карбонильной группе альдегидов при использовании стабильных и коммерчески доступных алкилтрифторборатов калия. В ходе исследования была проведена оптимизация условий радикального присоединения к бензальдегиду в условиях облучения видимым светом и синтезирована серия спиртов различного строения (Рис.1). Метод показал хорошую совместимость с различными функциональными группами, в том числе гидроксильной, карбоксильной и нитрильной группами (примеры соединений **1b-1d**), наличие которых в субстрате ограничивает применение методов нуклеофильного присоединения к карбонильной группе.

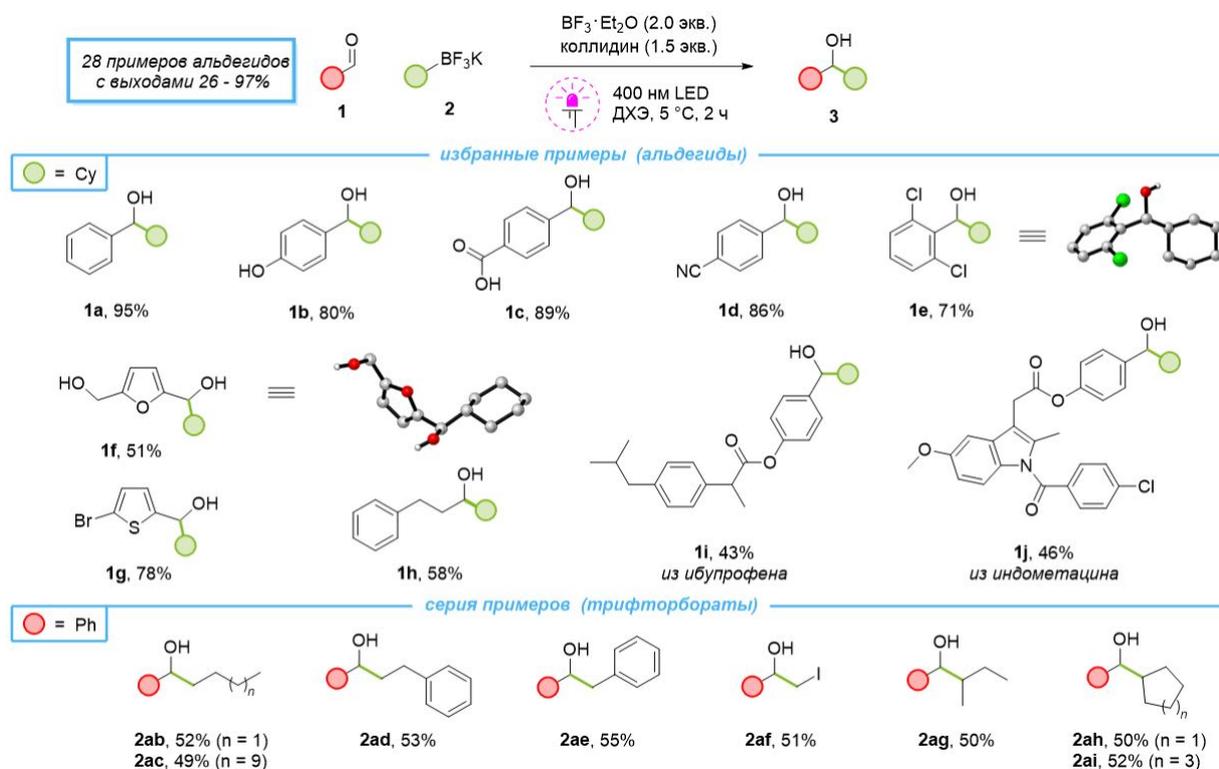


Рис. 1. Серия примеров алкилирования альдегидов.

В механистических экспериментах и при помощи расчётов, было показано, что ключевой стадией процесса является формирование комплекса альдегида с алкилдифторбораном, генерируемым *in situ* в реакционной среде.

Для изучения области применения метода в стандартных условиях реакции были испытаны различные радикальные ловушки, наибольший потенциал показали реакции с субстратами азаметинового типа. Реакционная способность этих соединений показана на серии из восьми примеров алкилирования азаметинов различного строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-73-10129.

**Новый подход к синтезу несимметрично замещённых пирролов из нитроалкенов****Жиров А.В.<sup>1,2</sup>, Поспелов Е.В.<sup>2</sup>, Камидолла Б.С.<sup>2,3</sup>, Сухоруков А.Ю.<sup>2,3</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 им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Москва, Россия<sup>3</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, РоссияE-mail: [zhirovav@my.msu.ru](mailto:zhirovav@my.msu.ru)

Пиррольный фрагмент является одним из наиболее значимых гетероциклических каркасов, входящих в состав разнообразных биологически активных молекул, фармацевтических средств и лекарственных препаратов [1]. В связи с этим поиск направленных методов синтеза подобных соединений, особенно несимметрично замещённых, является значимой синтетической проблемой. В нашей лаборатории был предложен новый двухстадийный подход к получению пирролов из легко доступных алкоксиалкенов **A** и нитроалкенов **NA**. На первой стадии **A** и **NA** вводятся в реакцию [4+2]-циклоприсоединения в присутствии кислоты Льюиса SnCl<sub>4</sub> с образованием необходимых интермедиатов – 6-алкоксинитронатов **1**, которые в восстановительных условиях (Ni Ренея®/CH<sub>3</sub>COOH при 80 °С) претерпевают разрыв N-O-связи с образованием целевых продуктов – пирролов **2** (схема 1). Обнаружено, что в данную реакцию вступают и нитронаты, содержащие нетолерантные к классическим протоколам гидрирования на Ni Ренея® заместители, такие как, тиофеновое и фурильное кольцо.

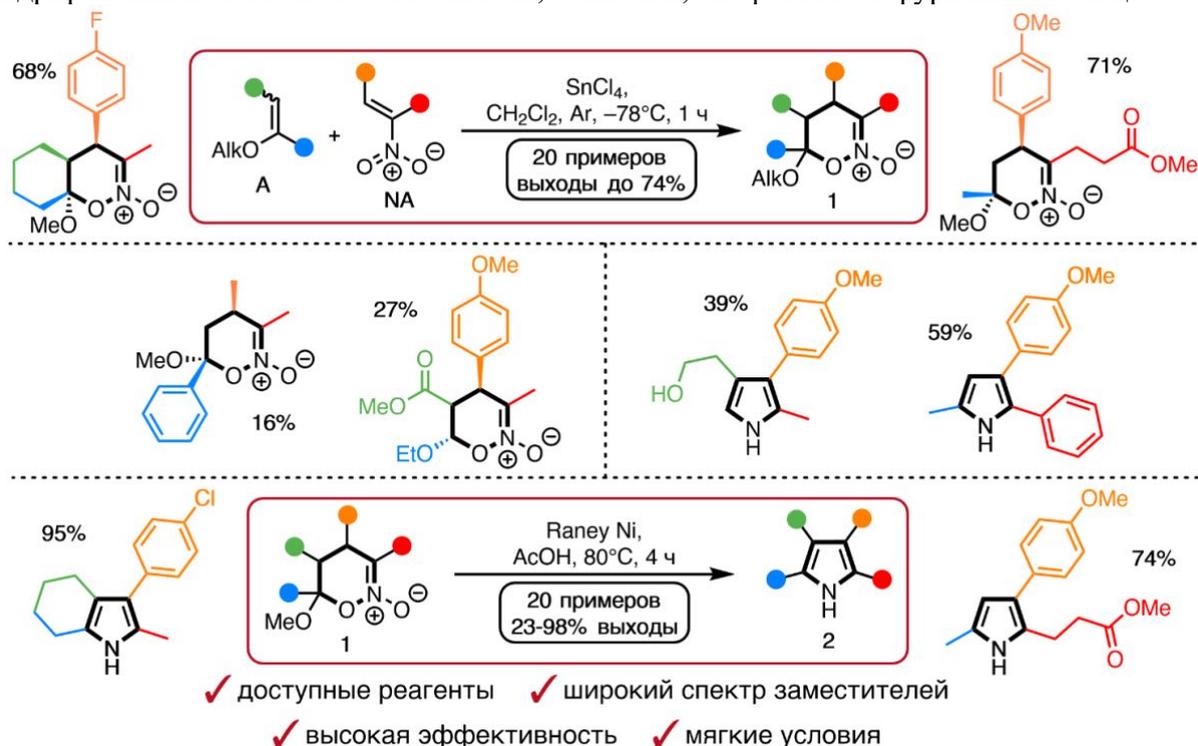


Схема 1. Двухстадийный синтез целевых пирролов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00230)

**Литература**

1. Cárdenas R.V., Leal B.Q., Reddy A. et al. Microwave-assisted polystyrene sulfonate-catalyzed synthesis of novel pyrroles // *Org. Med. Chem. Lett.* 2012. Vol. 2.
2. Tishkov A.A., Ioffe S.L., Denmark S.E. 2-Silyloxy-1,2-oxazines, a New Type of Acetals of Conjugated Nitroso Alkenes // *J. Org. Chem.* 2003. Vol. 68. P. 9477-9480.



## Синтез новых 7'H-спиро[азетидин-3,5'-фууро[3,4-d]пиримидинов] и противотуберкулезных соединений на их основе

Журавлев М.Е., Комарова К.Ю., Виноградова Л.В., Лукин А.Ю.

Студент, 1 курс магистратуры

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [max.2903@mail.ru](mailto:max.2903@mail.ru)

Нитрофураны являются перспективным направлением в разработке антитуберкулезных соединений. Предполагается, что механизм действия этих антибактериальных агентов заключается в взаимодействии с нитроредуктазой и образования активных форм кислорода [1].

Для повышения селективности нитрофуранов к микобактериальным клетками важен дизайн боковых структур. Азетидин, благодаря своей конформационной устойчивости, и спиросоединения, благодаря высокой встречаемости в природе, являются часто используемыми структурами при создании новых лекарств [2]. Это подтолкнуло нас на синтез нитрофуранов включающих 7'H-спиро[азетидин-3,5'-фууро[3,4-d]пиримидин, как новых потенциальных антитуберкулезных агентов.

Синтез 2'-замещенных (5-нитрофуран-2-ил)(7'H-спиро[азетидин-3,5'-фууро[3,4-d]пиримидин]-1-ил)-метанонов проводился по схеме 1. В результате было получено 18 соединений с хорошим выходом.

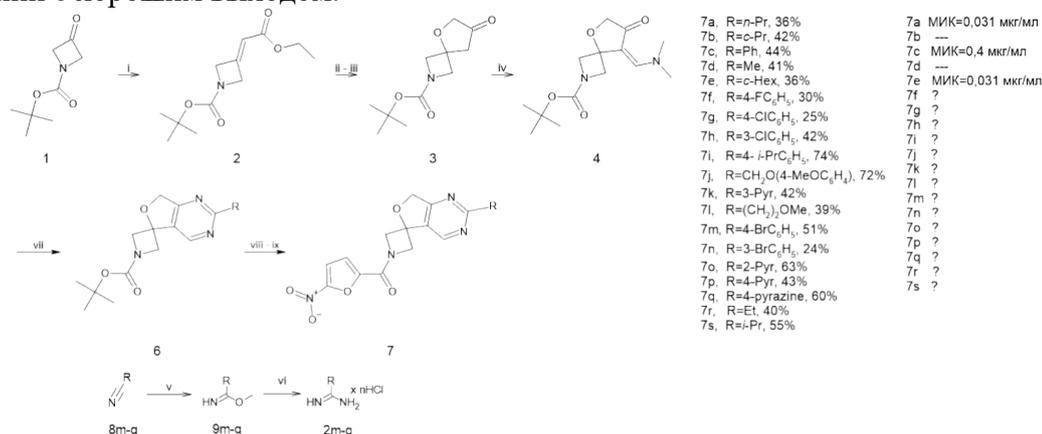


Рис 1. Схема 1.i.  $(EtO)_2P(O)CH_2CO_2Et$ , NaH, THF, 0 °C → r. t., 18 h. ; ii.  $HOCH_2CO_2Me$ , NaH,  $Et_2O$ ; iii. DMSO, 0 °C → r. t., 18 h. ;iv. DMF-DMA, r. t., 1 h. ;v. for 8m-n -  $CH_3C(O)Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ , MeOH, 0 °C, 96 h., for 8o-q - MeONa, MeOH, 2 h.; vi. for 8m-n -  $NH_3$ , MeOH, 48 h., for 8o-q -  $NH_4Cl$ , MeOH, 18 h; vii. for 2a-j, 2l-n, 2r-s -  $RC(=NH)NH_2 \cdot HCl$  (2), MeONa, MeOH, 0 °C → r. t., 2-3 h., for 2k, 2o-q -  $RC(=NH)NH_2$  (2), MeOH, 0 °C → r. t., 2-3 h.; viii.  $CF_3COOH$ ,  $CH_2Cl_2$ , 0 °C, 2 h.; ix. 5-nitrofurancarboxylic acid, CDI, DMF,  $Et_3N$ , 0 °C, 18 h

Соединения 7 a-e были протестированы в отношении *Mycobacterium tuberculosis*. 7a, 7c, 7e проявили бактерицидную активность. Они были далее протестированы в отношении бактерий *ESKAPE*. В отношении этих соединений патогены не проявили активности, что свидетельствует о повышенной селективности их действия.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант FSFZ-2023-0004).

### Литература

- Zuma, N. H. Single-step synthesis and in vitro anti-mycobacterial activity of novel nitrofurantoin analogues / N. H. Zuma, F. J. Smit, R. Seldon, J. Aucamp, A. Jordaan, D. F. Warner, D. D. David // Bioorganic chemistry. – 2020. – Vol. 96. – P. 103587.
- Lukin, A. Spirocyclic azetidines for drug discovery: Novel Boc-protected 7'H-spiro [azetidine-3, 5'-furo [3, 4-d] pyrimidines] / A. Lukin, L. Vinogradova, K. Komarova, M. Krasavin // Mendeleev Communications. – 2023. – Vol. 33. – №. 3. – P. 323-324.



## Фосфониево-иодониевые илиды на основе феноксафосфинина: синтез и свойства

*Заваруев М.В.*

*Студент, 6 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)*

Уникальный класс фосфониево-иодониевых илидов открывает удобный путь синтеза структурно разнообразных фосфорсодержащих гетероциклических систем в зависимости от окружения фосфониевого фрагмента и природы стабилизирующей акцепторной группы [1,2].

В рамках настоящего исследования был разработан подход к синтезу нового структурного типа фосфониево-иодониевых илидов, содержащих циклический феноксафосфониевый фрагмент (I) [3]. Показано, что хемоселективность реакции гетероциклизации, приводящей как к фосфоний-замещённым фуранам и оксазолам (II), так и фосфинолиам (IIIa), зависит не только от структурных фрагментов самого илида, но и от характера заместителей в ацетилене. Для смешанных илидов, стабилизированных диэтоксифосфорильной группой, установлено образование фосфинолинов двух структурных типов (IIIb) и (IV). Обнаружено, что присутствие воды изменяет направление процесса, приводя к разрыву связи атома фосфора с илидным атомом углерода с образованием енонов (VI). Исследована реакция новых смешанных илидов, стабилизированных акцепторной группой карбонильного типа под действием различных кислот HX, приводящая к расширению феноксафосфониевого цикла с образованием оксафосфепинов (V).

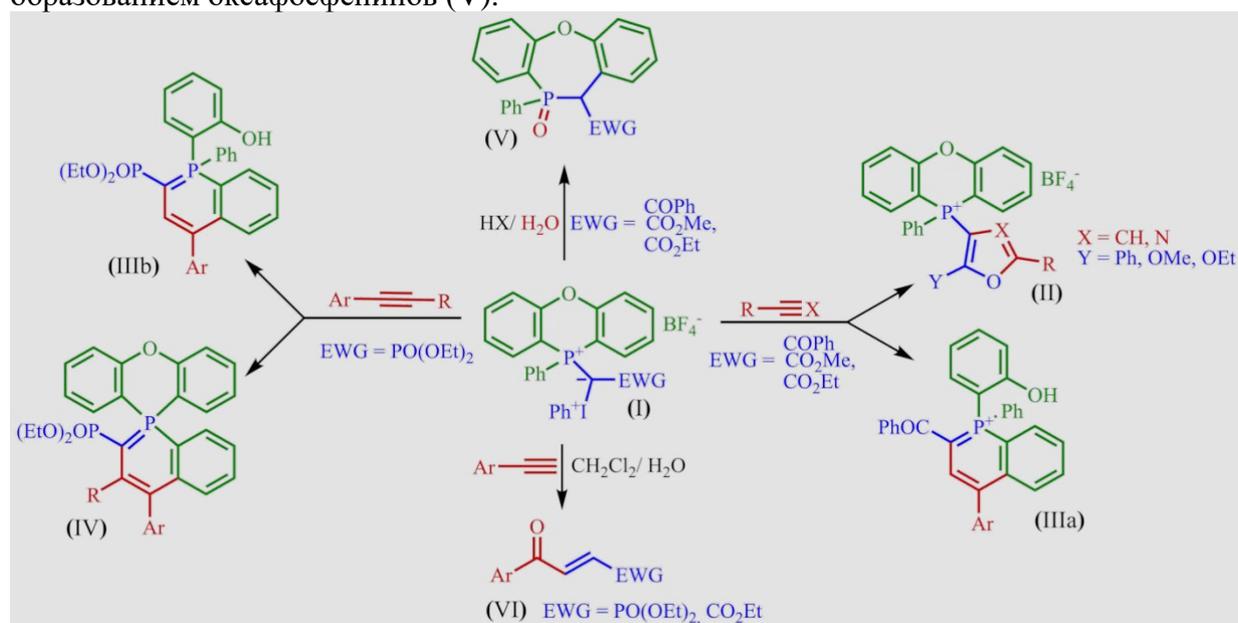


Схема 1. Спектр реакционной способности феноксафосфониевых смешанных илидов  
Работа выполнена в рамках гранта РФФ №23-23-00166.

### Литература

1. Matveeva E., Podrugina T., Taranova M., Melikhova E., Gleiter R., Zefirov N. // *Tetrahedron* 2013, 69, 7395-7402.
2. Matveeva E., Podrugina T., Taranova M., Borisenko A., Mironov A., Gleiter R., Zefirov N. // *J. Org. Chem.* 2011, 76, 566-572.
3. Nenashev A., Dospikhov D., Zavaruev M., Potapov I., Levina I., Roznyatovsky V., Mironov A., Pisarev S., Pavlova A., Podrugina T. // *Chemistry Select* 2023, 8, e202303151.

## Синтез и биологическая активность новых комплексов Sn(IV) с ацетатом абиратерона и абиратероном

Заздравных А.В., Антоненко Т.А., Грачева Ю.А., Шпаковский Д.Б.

Студент, 5 курс специалитета

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

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

Рак предстательной железы (РПЖ) представляет собой второе по распространенности онкологическое заболевание у мужчин во всем мире. Одним из методов лечения РПЖ является ацетат абиратерона (AbOAc) как пролекарство абиратерона (AbOH), перорально доступного ингибитора ферментного комплекса цитохрома P450 c17 (CYP17A1), участника синтеза андрогенов [1]. Оловоорганические соединения являются перспективными кандидатами для создания цитотоксических лекарственных препаратов. Токсичность оловоорганических соединений обусловлена связыванием атома Sn с SH-группами белков, индукцией апоптоза, а также окислительным стрессом.

Целью данной работы являлся синтез и изучение биологической активности новых комплексов Sn (IV) с ацетатом абиратерона (**1-5**) и абиратероном (**6-10**).

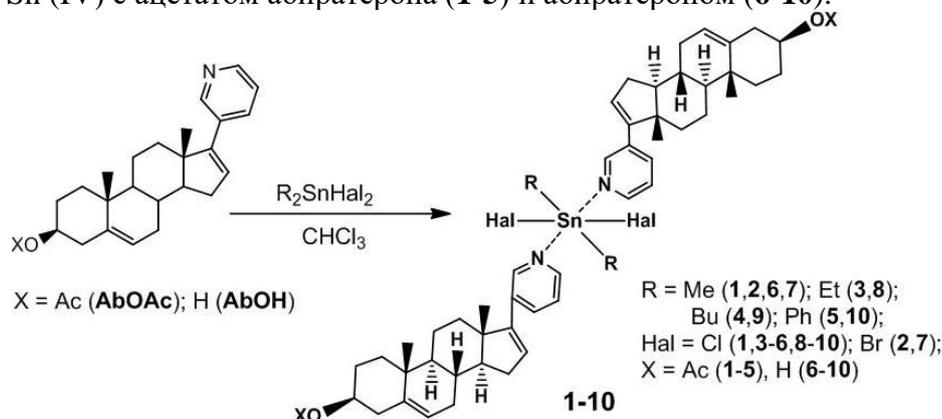


Схема 1. Синтез новых комплексов Sn (IV) **1-10**

Синтезированы новые комплексы **1-10** (Схема 1). Изучена способность соединений **1-10** ингибировать фермент липоксигеназу LOX 1-В. Найдено, что производные дибутилолова **4** и **9** являются наиболее эффективными ингибиторами липоксигеназы (Таблица 1).

Таблица 1. Степень ингибирования (I, %) липоксигеназы LOX 1-В в присутствии комплексов **1-10**, AbOAc, AbOH (C = 33.3 μM)

Соед.	AbOAc	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
I, %	43.6	42.1	33.8	н/а	64.5	17.1
Соед.	AbOH	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
I, %	15.8	11.1	25.8	2.8	75.8	н/а

н/а – вещество неактивно

Противоопухолевая активность соединений исследована с помощью МТТ-теста в отношении опухолевых НСТ-116, MCF-7, A-549, PC-3 и нормальных WI-38 клеток. Обнаружено, что производные дибутил- (**4**, **9**) и дифенилолова (**5**, **10**) проявляют наиболее высокую активность. Полученные результаты открывают возможности дальнейшего исследования данных комплексов как потенциальных противоопухолевых агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-63-00016).

### Литература

1. G. Aurilio A., et.al. New Frontiers in Prostate Cancer Treatment: Are We Ready for Drug Combinations with Novel Agents? // Cells. 2020. Vol. 9. P. 1522.

## In silico исследование противотуберкулезной активности гидразонов на основе гидразида изоникотиновой кислоты и спиропиранов ряда 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2н-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндана]

Зантман А.А.

Аспирант, 1 год обучения

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

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

Согласно отчетам, опубликованным Всемирной организацией здравоохранения за 2022-2023 гг., более 10 млн. человек ежегодно заражаются туберкулезом. Несмотря на доступные методы лечения глобальное распространение заболевания остается серьезной проблемой в связи с тем, что *Mycobacterium tuberculosis* – бактерия-возбудитель туберкулеза, становится резистентной к лекарственным препаратам и схемам лечения, применяемым в стандартной терапии. С целью предупреждения повышения резистентности к имеющимся в настоящее время лекарственным средствам, туберкулез лечат с использованием комбинации из трех или более препаратов. Однако такой подход теряет свою эффективность.

Гидразид изоникотиновой кислоты (изониазид) является сегодня одним из препаратов первой линии для борьбы с микобактерией туберкулеза. С другой стороны, известны соединения, содержащие спироуглеродный атом в составе молекулы и проявляющие при этом противотуберкулезную активность *in vitro*.

Гидразоны на основе изониазида хорошо образуются за счет замещения терминального атома азота в изониазиде при конденсации с карбонильными соединениями, что позволяет в итоге получать активные в отношении туберкулеза вещества с контролируемым метаболизмом и распределением в организме человека.

С целью расширения арсенала известных сегодня противотуберкулезных средств нами были получены новые, не описанные ранее гидразоны на основе гидразида изоникотиновой кислоты и спиропиранов ряда 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2н-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндана] (рис. 1).

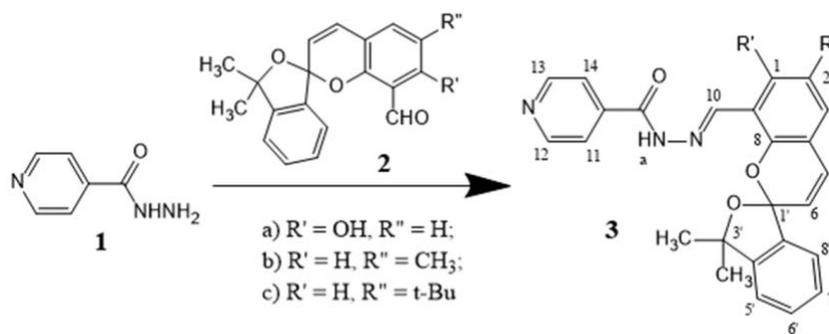


Рис. 1. Схема синтеза гидразонов

Состав и строение исследуемых соединений были установлены при помощи методов ЯМР-, ИК- и электронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа. Согласно данным  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии было установлено, что в процессе реакции образуются гидразоны типа **3**, в которых спиропирановый фрагмент находится в циклической или “закрытой” форме.

С помощью методов молекулярного моделирования (Docking, ADMET) рассмотрена потенциальная противотуберкулезная активность гидразонов типа **3** в качестве прямых ингибиторов белка-носителя *InhA*, который составляет основу биохимического механизма лекарственной устойчивости микобактерии туберкулеза. Для сравнения, в качестве эталонных веществ были использованы препараты стандартной терапии – фтивазид, метазид, салюзид, ларусан.

Выражаю благодарность моему научному руководителю д.х.н. Щербакову Игорю Николаевичу и к.х.н. Буланову Антонию Олеговичу.

**Распад ацилпероксидов под действием солей металлов переменной валентности****Засимкина В.А.<sup>1</sup>, Барсегян Я.А.<sup>2</sup>, Виль В.А.<sup>2</sup>, Терентьев А.О.<sup>2</sup>***Студентка, 2 курс магистратуры*<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия*<sup>2</sup>*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия**E-mail: [valerya.zasimkina@yandex.ru](mailto:valerya.zasimkina@yandex.ru)*

В настоящее время циклические органические пероксиды вызывают большой интерес в медицинской химии. Соединения данного класса проявляют противомаларийную, противопаразитарную и противовирусную активности, а также используются в производстве полимеров в качестве инициаторов радикальной полимеризации и сшивки. Открытие в 1971 году стабильного природного пероксида – артемизинина, обладающего противомаларийным действием, способствовало интенсивному изучению циклических пероксидов. По причине значимости этих соединений, исследование и разработка новых способов их получения, а также изучение превращений данных соединений является актуальной задачей органической химии.

Ранее в нашей лаборатории были разработаны подходы к синтезу различных классов органических пероксидов, в частности, пероксилактонов [1-3]. В данной работе мы сосредоточились на исследованиях по превращениям ацилпероксидов под действием солей металлов переменной валентности (Схема 1).

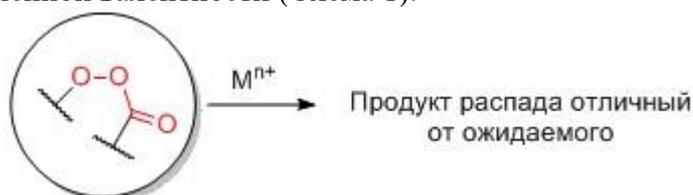


Схема 1. Превращения ацилпероксидов действием соединений металла  
*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 24-43-00111.*

**Литература**

1. Vil' V. A., Passos Gomes G., Bitjukov O. V., Lyssenko K.A., Nikishin G. I., Alabugin I. V., Terent'ev A. O. Interrupted aeyer–Villiger Rearrangement: Building A Stereoelectronic Trap for the Criegee Intermediate // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol 57. P. 3372-3376.
2. Vil' V. A., Barsegyan Y. A., Barsukov D. V., Korlyukov A. A., Alabugin I. V., Terent'ev A. O. Peroxycarbenium Ions as the “Gatekeepers” in Reaction Design: Assistance from Inverse Alpha-Effect in Three-Component  $\beta$ -Alkoxy- $\beta$ -peroxylactones Synthesis // *Chem. Eur. J.* 2019. Vol. 25. P. 14460-14468.
3. Vil' V. A., Barsegyan Y. A., Kuhn L., Ekimova M. V, Semenov E. A., Korlyukov A. A., Terent'ev A. O., Alabugin I. V. Synthesis of unstrained Criegee intermediates: inverse  $\alpha$ -effect and other protective stereoelectronic forces can stop Baeyer-Villiger rearrangement of  $\gamma$ -hydroperoxy- $\gamma$ -peroxylactones // *Chem Sci. R. Soc. of Chem.* 2020. Vol 11. P. 5313-5322.





## Химический синтез и биологическая активность нуклеозидов 3'-фтор-3'-дезоксисилофуранозы

Зацепина А.Б.<sup>1,2</sup>, Антонов К.В.<sup>1</sup>, Константинова И.Д.<sup>1</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, лаборатория биосинтеза низкомолекулярных физиологически активных соединений, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский Химико-Технологический Университет имени Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

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

Модифицированные нуклеозиды - один из важнейших классов антиметаболитов, которые активно используются в практической медицине для терапии распространенных вирусных инфекций, таких как вирус простого герпеса, вирус иммунодефицита человека, цитомегаловирусная инфекция, гепатит С и прочие. Кроме того, некоторые модифицированные нуклеозиды обладают противоопухолевым действием.

Большое значение для медицины имеют фторированные нуклеозиды синтетического происхождения. Так, например, 5-фтор-2'-деоксиуридин является распространенным противоопухолевым соединением, применяемым в составе комбинированной терапии для лечения различных метастатических раковых заболеваний. Поэтому исследуемые в работе 3'-фтор-3'-дезоксипроизводные нуклеозидов также представляют интерес как перспективные биологически активные вещества.

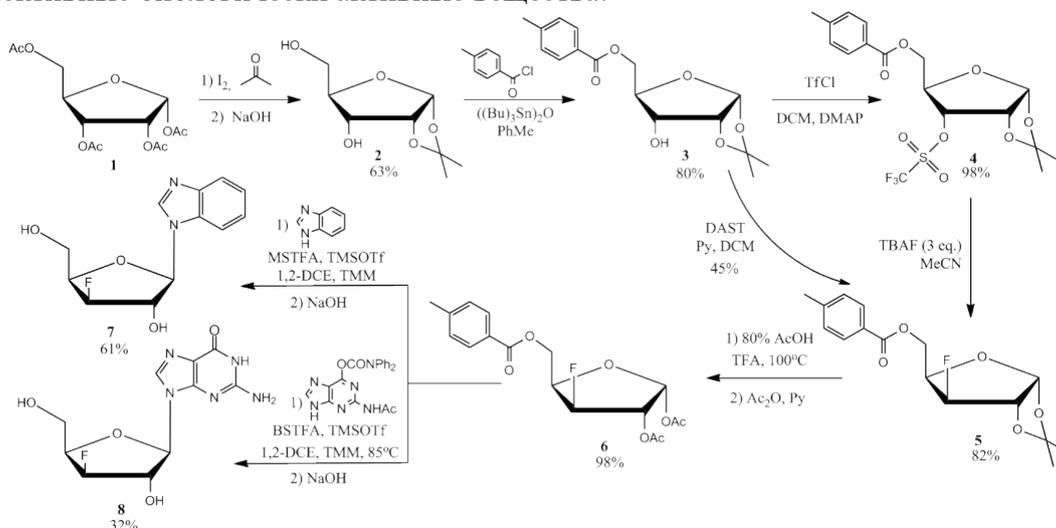


Рис. 1. Общая схема синтеза 3-фтор-3'-дезоксисилофуранозы и 3'-фтор-3'-дезоксисилофуранозидов бензимидазола и гуанина

В настоящей работе представлен метод синтеза защищенной 3-фтор-3'-дезоксисилофуранозы **5** (Схема 1). Определяющими стадиями синтеза являются реакции трифторметансульфонилирования и замещения полученного сульфоната на фтор тетрабутиламмонийфторидом (ТВАФ); выход фторзамещенного продукта **5** по двум стадиям составил 80%. Также были синтезированы 3'-фтор-3'-дезоксисилофуранозид гуанина **8** и ранее не описанный в литературе 3'-фтор-3'-дезоксисилофуранозид бензимидазола **7** с выходами 32% и 61%, соответственно.

В работе также исследовалась субстратная специфичность впервые синтезированного 3'-фтор-3'-дезоксисилофуранозид бензимидазола **7** к ферменту пуриннуклеозидфосфорилазе *E. coli*. По результатам экспериментов нуклеозид **7** не является субстратом к данной нуклеозидфосфорилазе.

Структуры нуклеозидов **7** и **8** охарактеризованы данными гетероядерной двумерной ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.





## Оценка склонности к переобучению в методах машинного обучения для расчёта электростатических свойств молекул

*Зверев Д.В., Шульга Д.А., Шаймарданов А.Р., Палюлин В.А.*

*Аспирант, 1 г/о*

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

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

Модели машинного обучения демонстрируют высокое качество воспроизведения электростатических свойств молекул. Они обладают широким набором преимуществ, таких как гибкость, масштабируемость, скорость работы, а также высокая точность расчета сложных электростатических величин при оптимально подобранных параметрах. Данные методы являются перспективными для описания электростатических взаимодействий в молекулярном докинге и моделях молекулярной динамики [1].

Одним из основных недостатков любых моделей машинного обучения является склонность к переобучению – запоминание тренировочной выборки за счет высокой гибкости моделей, вместо выявления общих закономерностей в данных. Это приводит к ошибкам в прогнозировании свойств реальных соединений. Переобучение моделей может возникать за счет использования в качестве обучающей выборки неравномерных наборов структур. Большинство представленных в литературе моделей обучены на неравномерно распределенных по структурному разнообразию виртуальных библиотеках малых молекул, таких как ZINC, ChEMBL и QM9 [2].

В работе были отобраны модели машинного обучения, построенные на разных алгоритмах: случайный лес, градиентный бустинг, нейронные сети прямого распространения, графовые нейронные сети. Для анализа склонности к переобучению данных моделей была построена виртуальная библиотека структур малых органических молекул. Выборка была равномерно распределена и кластеризована по схожести молекулярных отпечатков с помощью пакета RDKit [3]. Для всех молекул был рассчитан электростатический потенциал (МЭП) с помощью квантово-химических методов в приближении RHF/6-31G\*. Отобранные модели были протестированы на созданной выборке, построено распределение по кластерам остаточной ошибки воспроизведения МЭП или частичных зарядов.

### Литература

1. Fedik N. et al. Extending machine learning beyond interatomic potentials for predicting molecular properties // Nat. Rev. Chem. 2022. Vol. 6, № 9. P. 653–672.
2. Ramakrishnan R. et al. Quantum chemistry structures and properties of 134 kilo molecules // Sci. Data. 2014. Vol. 1, № 1. P. 1–7.
3. RDKit: Open-Source Cheminformatics Software, <https://www.rdkit.org/> (accessed on September 1, 2023).





## Генерация двухзарядных ионов дикарбоновых кислот для их структурного анализа методом тандемной масс-спектрометрии.

*Золотарева В.А., М.Е.Зименс*

*Аспирант, 1 год обучения*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Ленинский просп., д.29,  
Москва, Россия, 119991*

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

Широкое применение дикарбоновых кислот в пищевой, косметической и других сферах промышленности делает актуальной задачей разработку аналитических методик их обнаружения и исследования. Современные хромато-масс-спектрометрические методики позволяют детектировать дикарбоновые кислоты как с сравнительно короткой углеводородной цепью с помощью ионизации электронами (ИЭ), так и аналиты с большим числом атомов углерода при использовании «мягких» методов ионизации. Установление строения углеводородного скелета в молекулах таких соединений является гораздо более сложной задачей: фрагментация дикарбоновых кислот в условиях ИЭ и при активации однозарядных ионов, образующихся с помощью «мягких» методов ионизации, приводит к формированию структурно не информативных масс-спектров. При этом известно, что вынужденный распад многозарядных ионов может приводить к формированию гораздо большего набора ионов-продуктов. В нашей работы мы изучили возможность использование такого подхода для установления строения дикарбоновых кислот.

В качестве модельных соединений использовались гексан-, октан-, нонан-, декан-, ундекан-, гексадекан-, и тетракозандионовые кислоты. Для генерации двухзарядных ионов нами были опробованы различные солеобразующие добавки, среди которых наиболее эффективными оказались карбонат калия и гидроксид натрия.

Анализ масс-спектров продуктов активации двухзарядных ионов модельных соединений показал, что они действительно содержат большое количество сигналов осколочных ионов. Массовые числа этих ионов указывают на их формирование в результате разрыва С-С связей в скелете молекулы. Наблюдаемая фрагментация может быть использована для описания строения аналитов такого рода.

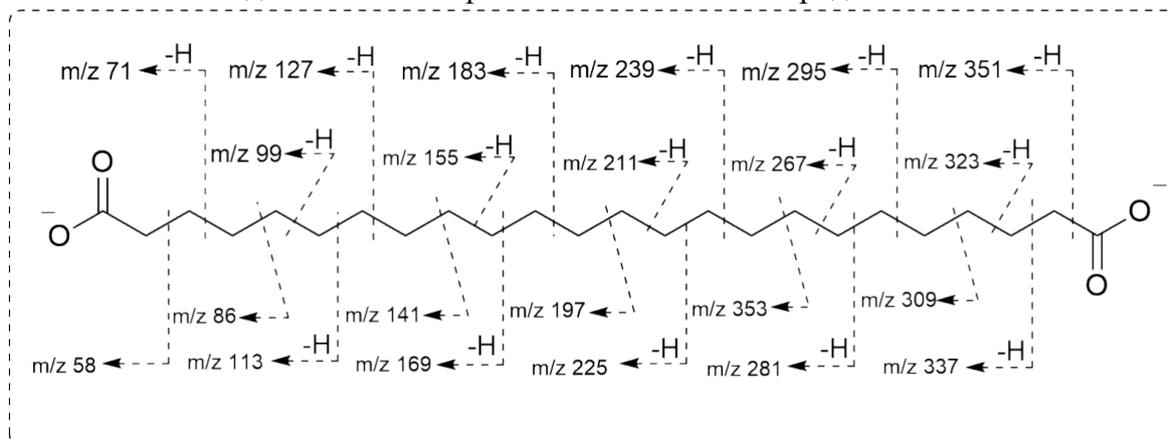


Схема 1. Фрагментация двухзарядного аниона тетракозандионовой кислоты в условиях ДАС



## Синтез бимодальных конъюгатов лигандов простатического специфического мембранного антигена с терапевтическими агентами различной природы

Зык Н.Ю., Мачулкин А.Э.,

Аспирант, 3 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 является вторым по распространённости онкологическим заболеванием среди мужчин. При этом существующие на данный момент методы терапии (хирургическое вмешательство, радиотерапия, гормональная терапия и химиотерапия) обладают значительным набором побочных эффектов, которые значительно снижают уровень жизни пациентов. Таким образом, создание новых препаратов для терапии РПЖ является крайне актуальной задачей на данный момент.

Комбинационная терапия – подход, который уже значительное время исследуется многими коллективами учёных по всему миру для лечения онкологических заболеваний в том числе РПЖ. Одной из идей, лежащих в основе такой терапии, является достижение синергетического эффекта между препаратами с разными механизмами терапевтического действия.

В сочетании с существующими средствами для адресной доставки препаратов в клетки РПЖ, а именно, лигандами на основе ингибитора простатического специфического мембранного антигена (ПСМА) уже создано значительное количество моноконъюгатов с терапевтическими препаратами [1, 2].



### ПСМА-векторный фрагмент

Рис. 1. Структура бимодального терапевтического конъюгата, направленного на ПСМА

В данной работе был осуществлён синтез бимодальных конъюгатов лигандов простатического специфического мембранного антигена с терапевтическими агентами различной природы. Синтезированные конъюгаты были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа. Полученные соединения были исследованы на клеточных линиях рака предстательной железы *in vitro*. Также, для некоторых соединений проведены первичные *in vivo* исследования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00156, <https://rscf.ru/project/24-23-00156/>

### Литература

1. А. Е. Machulkin, А. А. Uspenskaya et al / PSMA-targeted small-molecule docetaxel conjugate: Synthesis and preclinical evaluation, *Eur. J. Med. Chem.*, Vol. 227, 2022, p. 113936.
2. А.Е. Machulkin, А.А. Uspenskaya, N.U. Zyk et al / Synthesis, Characterization, and Preclinical Evaluation of a Small-Molecule Prostate-Specific Membrane Antigen-Targeted Monomethyl Auristatin E Conjugate, *J. Med. Chem.*, 2021, Vol. 64 (23), p. 17123-17145



**Последний кусочек пазла: вовлечение 1,2-оксазин-6-онов  
в реакцию гетеро-Дильса-Альдера****Иванов Д.С.<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 биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН,  
Москва, Россия**E-mail: [d-ivanov.dmitry@yandex.ru](mailto:d-ivanov.dmitry@yandex.ru)*

Реакция гетеро-Дильса-Альдера является удобным и универсальным инструментом получения широкого класса гетероциклов: она характеризуется высокой региоселективностью и зачастую не требует сложных каталитических систем. Вовлечение ряда 1,3- 1,4- и 1,5-оксазин-6-онов в тандем гетеро-Дильс-Альдер – ретро-Дильс-Альдер (hDA-rDA) позволило создать подходы к синтезу широкого многообразия замещенных пиридинов. Однако до недавнего времени о проведении подобных процессов на 1,2-оксазин-6-онах не сообщалось.

В данной работе мы предлагаем первый пример hDA-rDA реакции 1,2-оксазин-6-онов с енаминами, замыкающий ряд аналогичных процессов на изомерных оксазинонах (Схема 1). Получаемые продукты – сложнзамещенные пиридины – привлекают внимание в качестве прекурсоров биологически активных соединений. В частности, к пентазамещенным пиридином относятся витамины группы В<sub>6</sub>.

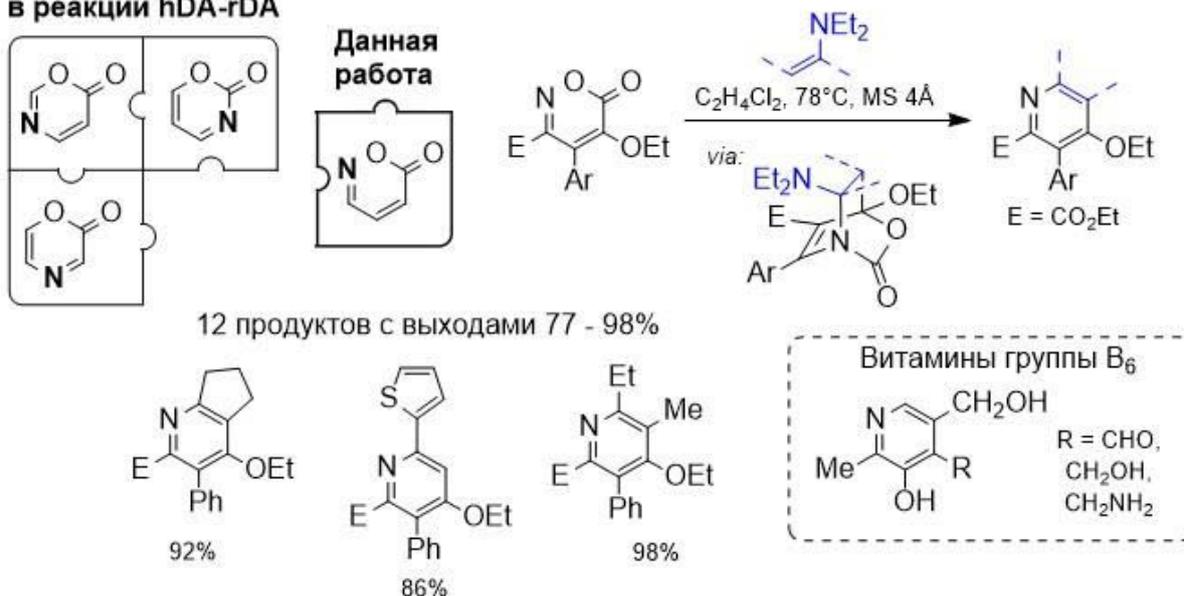
**Изомерные оксазины  
в реакции hDA-rDA**

Схема 1. Вовлечение 1,2-оксазин-6-онов в реакцию гетеро-Дильса-Альдера

В результате оптимизации подобраны условия, позволяющие свести к минимуму образование побочных продуктов. Реакция распространена на 12 примеров, на основании которых изучено влияние электронных свойств заместителей в составе оксазин-6-онов и енаминов на выход продукта. Результаты работы опубликованы в *European Journal of Organic Chemistry* [1].

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 23-73-10004.*

**Литература**

1. Ivanov D.S., Smirnov A.Yu., Zaitseva E.R., Mikhaylov A.A., Baranov M.S. Synthesis of Densely Substituted Pyridines through 1,2-Oxazine-6-ones Inverse Electron Demand Diels–Alder Reaction // *Eur. J. Org. Chem.* 2024. №27, e202301133.

## Получение восстановленных форм фторзамещенных фталоцианинов меди(II) с различной степенью фторирования и изучение их структуры, а также оптических и магнитных свойств

Иванов Т.Э.<sup>1</sup>, Романенко Н.Р.<sup>2</sup>, Фараонов М.А.<sup>2</sup>, Конарев Д.В.<sup>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: [ivanovte@my.msu.ru](mailto:ivanovte@my.msu.ru)

Фталоцианины (Pc) — это группа макрогетероциклических соединений, открытых в прошлом столетии и изначально нашедших свое применение в качестве промышленных красителей. Однако, в настоящее время, фталоцианины привлекают внимание ученых как компоненты для создания различных функциональных устройств (датчики, сенсоры, сенсibilизаторы и т.д.). Одной из самых привлекательных особенностей фталоцианинов является наличие возможности тонкой настройки их свойств за счет многообразия стратегий модификации структуры макроциклов (замена периферических и аксиальных лигандов, центральных атомов металла и т.д.). Кроме того, регулировать свойства Pc можно путем окисления макроциклов или же их восстановлением, что приводит к возникновению делокализованного по макроциклу электрона. Данный электрон может участвовать в магнитном упорядочении спинов системы или реализовывать проводимость, что обеспечивает появление уникальных свойств восстановленных макроциклов относительно нейтральных.

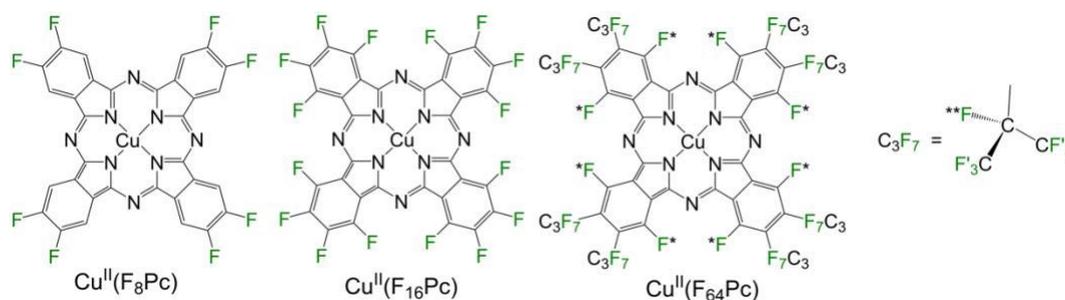


Рис. 1. Молекулярная структура макроциклов фталоцианинов меди (II) с различной степенью фторирования.

В ходе данной работы нами были изучены процессы восстановления  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc})$  ( $x=8, 16, 64$ ) (рис. 1) до моно- и дианионного состояния с последующим образованием солей на их основе. В результате в виде монокристаллов была получена серия комплексов на основе парамагнитных  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{\bullet 3-})]^-$  и  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{4-})]^{2-}$  анионов [1].

Это позволило нам изучить и сравнить влияние степени восстановления макроциклов на молекулярную структуру, оптические и магнитные свойства фторированных фталоцианинов меди(II) (частично или полностью замещенных фтором, а также объемными, чрезвычайно электроноакцепторными перфторизопропильными группами ( $\text{C}_3\text{F}_7$ )). Восстановление в основном протекало по макроциклу с образованием  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{\bullet 3-})]^-$  и  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{4-})]^{2-}$  анионов с одним или двумя парамагнитными центрами соответственно.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10207). Исследование оптических свойств соединений частично поддержано Министерством науки и высшего образования РФ (регистрационный номер 124013100858-3).

### Литература

1. Effect of Reduction on the Molecular Structure and Optical and Magnetic Properties of Fluorinated Copper(II) Phthalocyanines. Dalton Trans. 2020. Vol. 49 (46), P. 16821–16829.

**Применение ксантогенатов как источников S-центрированных радикалов в реакциях окислительного сочетания****Иванов Ю.А.<sup>1,2</sup>, Доронин М.М.<sup>2</sup>, Мулина О.М.<sup>2</sup>.***Студент, 2 курс специалитета*<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, высший химический колледж РАН, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского**Российской академии наук, Москва, Россия**E-mail: [derpio568@gmail.com](mailto:derpio568@gmail.com)*

В последние десятилетия процессы окислительного сочетания стали эффективным методом для образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. Они позволяют осуществлять реакции без предварительной функционализации исходных веществ, что увеличивает их атомную эффективность [1]. Окислительное C-S сочетание представляет собой удобный метод синтеза различных органических соединений со связью углерод-сера. Одними из ключевых интермедиатов в окислительном сочетании являются радикалы, которые образуются из прекурсоров радикалов под воздействием окислителей. Однако S-центрированные радикалы очень часто подвергаются процессам димеризации и переокисления, что ведет к снижению выхода основного продукта C-S сочетания [2]. Поэтому изучение процессов окислительного C-S сочетания представляет не только практический, но и фундаментальный интерес, так как позволяет расширить возможности синтеза сераорганических соединений.

Благодаря широкому ряду окислителей и акцепторов радикалов в реакциях окислительного сочетания обеспечивается вариативность свойств образующихся интермедиатов. Это в свою очередь расширяет возможности данного подхода. В настоящей работе, в качестве перехватчика радикалов используются винилазиды, которые, претерпевая отщепление молекулярного азота, образуют высокорекреационные интермедиаты [3].

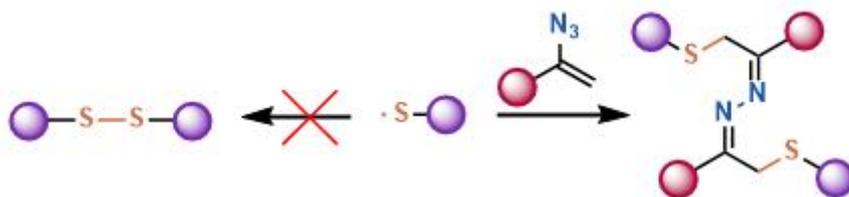


Схема 1. S-центрированные радикалы в найденной реакции

Нами был обнаружен процесс, в котором ксантогенаты используются в качестве прекурсоров S-центрированных радикалов и эффективно вступают в реакцию окислительного сочетания с винилазидами, минуя процесс димеризации S-центрированных радикалов. В ходе перехвата этих радикалов винилазидом при окислении Ce(IV) происходит последовательное образование связей C-S и N-N (Схема 1).

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 24-43-00111.*

**Литература**

1. Lei, A., Shi, W., Liu, C., Liu, W., Zhang, H., & He, C. Oxidative cross-coupling reactions. 2016.
2. Mulina O. M. et al. Disulfides as versatile starting reagents: Effective sulfonylation of alkenes with disulfides under electrochemical conditions //Organic Chemistry Frontiers. – 2023. – Т. 10. – №. 14. – С. 3559-3566.
3. Hayashi H., Kaga A., Chiba S. Application of vinyl azides in chemical synthesis: a recent update //The Journal of Organic Chemistry. – 2017. – Т. 82. – №. 23. – С. 11981-11989.

**Синтез новых производных пиразоло[3,4-*b*]пиридинов****и их рострегулирующие свойства****Иванова А.А., Дмитриева И.Г.**

Студент, 2 курс бакалавриата

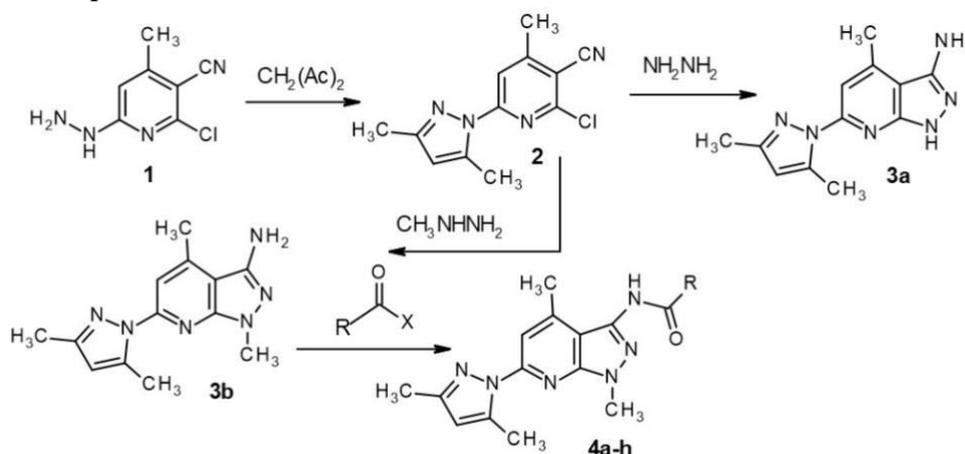
Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина,  
факультет агрохимии и защиты растений, Краснодар, Россия

E-mail: grebensikovaanastasia7066@gmail.com

Пиразоло[3,4-*b*]пиридины на протяжении многих десятилетий являются объектом повышенного внимания исследователей, и с каждым годом интерес к этому классу соединений только возрастает. В первую очередь это обусловлено их химическим потенциалом в совокупности с широким спектром биологической активности, главным образом фармакологической. Имеются также сообщения о пестицидной активности представителей этого класса соединений [1].

Целью нашей работы являлся синтез новых производных пиразоло[3,4-*b*]пиридинов и изучение и рострегулирующей активности на растениях озимой пшеницы.

Для синтеза полупродуктов изучено взаимодействие 6-гидразино-4метил-2-хлорникотинитрила **1** с ацетилацетоном с образованием 4-метил-6-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)-2-хлорникотинитрила **2** (схема 1). Далее соединение **2** подвергли взаимодействию с гидразингидратом и метилгидразином. В обоих случаях получали соответствующие 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридины **3a-b** без выделения промежуточных 2-гидразинопроизводных. Для синтеза целевых продуктов осуществили ацилирование соединения **3b** по аминогруппе. В качестве ацилирующих агентов использовали хлорангидриды карбоновых кислот, изоцианаты и изотиоцианаты.



**4a** R = 2,6-дифторфенил; **4b** R = 3-хлорфенил; **4c** R = циклопропил; **4d** R = неопентил; **4e** R = 4-бромфенил; **4f** R = NH-4-фторфенил; **4g** R = NH-циклогексил **4h** R<sup>2</sup> = NH-фенил.

**Схема 1. Синтез производных пиразоло[3,4-*b*]пиридинов**

Строение всех полученных продуктов подтверждено с помощью методов ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>1</sup>H и данными C,H,N-анализа.

В полевом мелкоделяночном опыте выявлено, что применение соединения **4c** в качестве регулятора роста способствовало повышению урожайности озимой пшеницы на 9,2 %, одновременно рострегулятор улучшал и качество зерна.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 24-26-00166.

**Литература**

1. Дядюченко Л.В., Дмитриева И.Г. Микроволновый синтез производных пиразоло[3,4-*b*]пиридинов (микрообзор) // Химия гетероцикл. соединений. 2020. Т. 56. № 11. С. 1414-1416.





## Новые иод- и бромзамещенные карбазол-аннелированные субпорфиразины: синтез и изучение оптических свойств

Иванова М.М., Белоусов М.С.

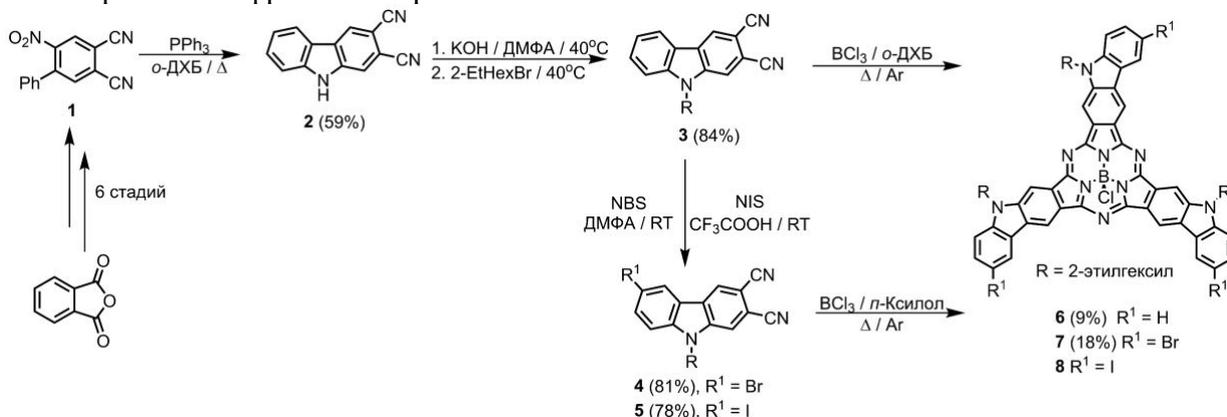
Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: [mivanovam00@mail.ru](mailto:mivanovam00@mail.ru)

Субпорфиразины бора представляют собой макрогетероциклы трипиррольного типа. За счет высоких значений квантового выхода генерации синглетного кислорода и флуоресценции, низкой склонности к агрегации в растворе, данные соединения являются перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии рака. Расширение  $\pi$ -системы субпорфиразинов приводит к сдвигу максимума поглощения в область окна прозрачности биологических тканей (600-900 нм).

Таким образом, целью настоящего исследования являлась разработка подхода к синтезу новых аналогов субпорфиразинов с расширенной  $\pi$ -системой, содержащих аннелированный фрагмент карбазола.



В качестве исходного соединения выбран 4-фенил-5-нитрофалонитрил **1**, который может быть получен в 6 стадий из коммерчески доступного фталевого ангидрида. На первой стадии синтеза в результате восстановительной циклизации по Кадогану получен 2,3-дицианокарбазол **2**. С использованием реакции нуклеофильного алкилирования N-положения карбазола получен N-(2-этилгексил) замещенный дицианокарбазол **3**.

Реакцию темплатной конденсации с участием дицианокарбазола **3** 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 и иодирование карбазола **3** позволило защитить шестое положение цикла, ограничив таким образом возможность образование нежелательных полимерных продуктов реакции. Это позволило повысить выходы целевых субпорфиразинов **7** и **8** по сравнению с комплексом **6**. Полученные соединения охарактеризованы методами масс-спектрометрии MALDI TOF, а также ИК-Фурье, <sup>1</sup>H ЯМР. В UV/Vis спектрах наблюдается интенсивное поглощение в интервале 638-646 нм, находящееся в диапазоне высокой прозрачности биологических тканей. Кроме того, полученные карбазолоцианины обладают флуоресценцией с максимумом испускания при 667 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-73-10076.



## Нуклеофильный катализ в реакциях сопряженного присоединения/элиминирования и его применение в синтезе электронодефицитных систем

Ильющенко М.К.<sup>1,2</sup>, Саликов Р.Ф.<sup>2</sup>, Томилов Ю.В.<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 РАН, Москва, Россия

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

Органокаталитическая активация электрофильных систем в настоящий момент успешно применяется для проведения превращений самого разного характера (Рис. 1а). Известные пути нуклеофильной активации  $\alpha,\beta$ -непредельных систем сводятся к использованию в качестве прекурсоров алленовых или алкиновых систем, по своей природе уже достаточно электрофильных и стерически незатрудненных частиц (Рис. 1б). В свою очередь их синтетические эквиваленты, активированные винилгалогениды и аналоги, синтетически легкодоступны и удобны в применении. Тем не менее, их невысокая электрофильность определяет необходимость использования высоких температур и сильных оснований, что в свою очередь приводит к невысоким выходам целевых продуктов.

В рамках данного проекта была исследована и продемонстрирована эффективность нуклеофильного катализа в реакциях единожды активированных винилгалогенидов со слабыми нуклеофилами. Квантовохимическое моделирование модельной реакции позволило предсказать принципиальную возможность подобной активации (Рис. 1в). В ходе экспериментальной апробации N-оксидных катализаторов наблюдалась их существенная деградация в условиях реакции, вследствие чего мы остановились на использовании стабильного DMAP в качестве катализатора. Дальнейшая оптимизация процесса позволила провести селективное взаимодействие винилхлоридов с фенолами разной степени замещенности и фталимидом в слабоосновных условиях с хорошими выходами (Рис. 1г). Таким образом, использование нуклеофильного катализа повышает толерантность реакции к природе исходных реагентов.

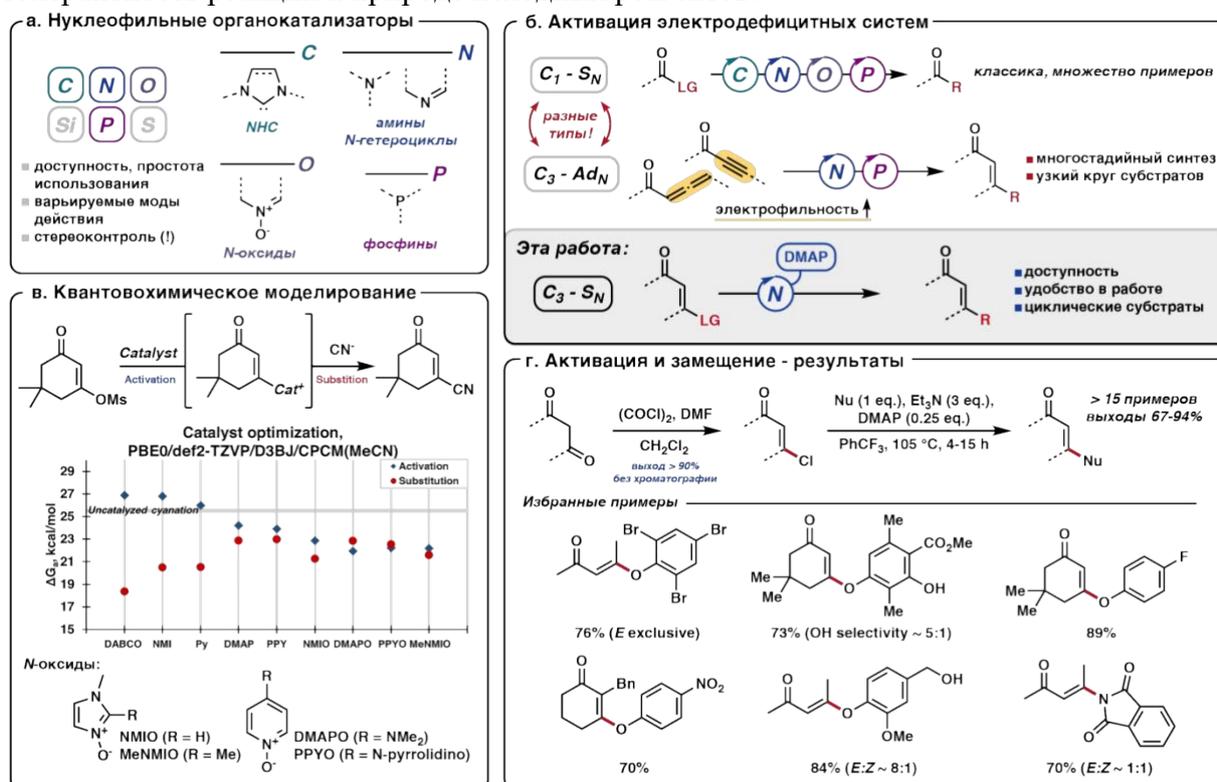


Рис. 1. Нуклеофильная органокаталитическая активация  $\alpha,\beta$ -непредельных систем.

## Исследование взаимодействия гидразида дифенилфосфинилуксусной кислоты с различными изоцианатами

Исаева А.О.<sup>1</sup>, Бурангулова Р.Н.<sup>1</sup>, Крутов И.А.<sup>1</sup>, Комунарова Д.К.<sup>1</sup>, Гаврилова Е.Л.<sup>1</sup>, Николаев А.Ю.<sup>1</sup>, Самигуллина А.И.<sup>2</sup>

Аспирант, 4 год обучения

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

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

Ранее был разработан препаративный метод синтеза новых фосфорсодержащих 1,2,4-триазол-3-тионов **3** гетероциклизацией соответствующих фосфинилированных тиосемикарбазидов **2**, полученных на основе гидразида дифенилфосфинилуксусной кислоты (схема 1) [1].

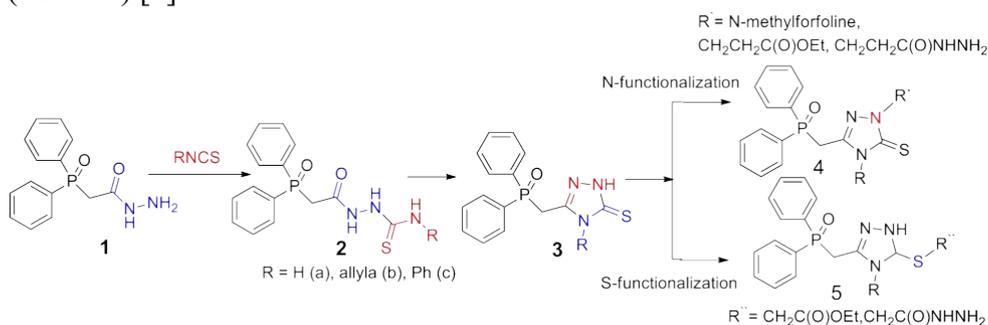


Схема 1.

На основании прогноза «структура-биологическая активность» в программе PASS тиосемикарбазиды **2** и триазолтионы **3** обладают антиконвульсивной, антиэпилептической, анальгетической и противоопухолевой активностью. Соединения **2** обладают низкой токсичностью и проявляют нейротропную активность в малых дозах. Ближайшими структурными аналогами соединений **2** и **3** являются семикарбазиды **7** и триазолоны **9**. С целью получения последних нами исследована реакция взаимодействия **1** с изоцианатами **6**, и последующая гетероциклизация семикарбазидов **7** (схема 2). Было найдено, что в зависимости от соотношения реагентов, растворителя и температурного режима образуется либо семикарбазид **7**, либо бисмочевина **8**, либо смесь **7** и **8**. Осуществить на данном этапе гетероциклизацию в триазолоны **9** не удалось ни в щелочных, ни в кислотных условиях.

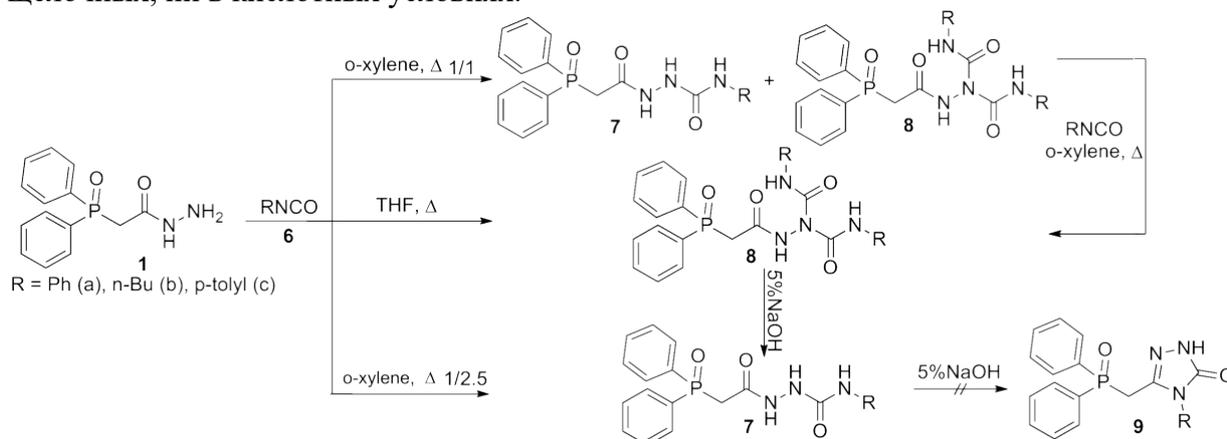


Схема 2.

### 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.

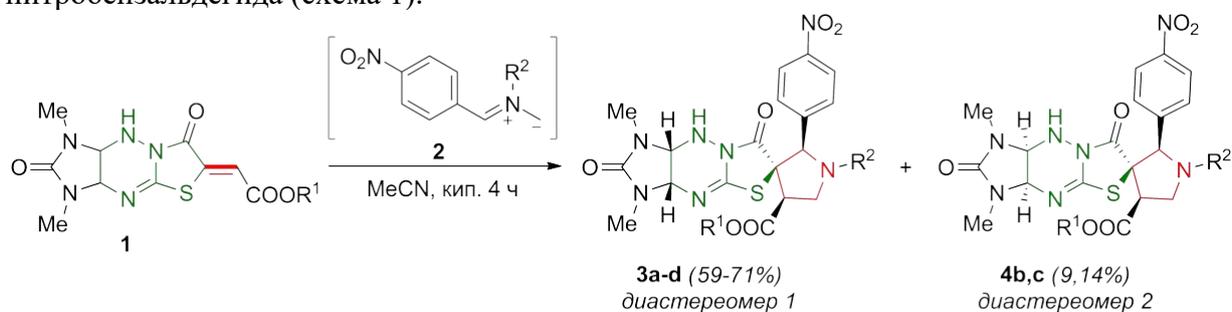
**Синтез новых спиро(имидазотиазолотриазин-пирролидинов)****Исаков С.С.<sup>1,2</sup>, Изместьев А.Н.<sup>2</sup>, Газиева Г.А.<sup>2</sup>**

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, РоссияE-mail: [sergisakoff@yandex.ru](mailto:sergisakoff@yandex.ru)

В последние годы в органической химии наблюдается тенденция на получение структур с повышенным содержанием  $sp^3$ -гибридных атомов углерода, обладающих улучшенной биодоступностью, растворимостью и способностью к связыванию с биологическими мишенями [1]. Особое внимание при этом уделяется спироциклическим соединениям, среди которых выделяются спиросочлененные с другими гетероциклическими фрагментами пирролидины.

Целью настоящей работы является разработка методов синтеза спиро[имидазотиазолотриазин-пирролидинов] на основе реакции [3+2]-циклоприсоединения функционализированных имидазотиазолотриазинов **1** с азометинидами **2**, термически генерируемыми *in situ* из N-алкиламинокислот и 4-нитробензальдегида (схема 1).

1-4: R<sup>1</sup>=Me, Et; R<sup>2</sup>=Me, Et, *i*-Pr, Cy**Схема 1. Синтез целевых спиро(имидазотиазолотриазин-пирролидинов)**

Трехкомпонентные реакции диполярофилов **1** с азометинидами **2** проводили при кипячении исходных соединений в ацетонитриле, используя 1.5-кратные избытки аминокислот и альдегида, аналогично описанной в литературе методике. Циклоконденсация протекала диастереоселективно с образованием двух диастереомеров **3** и **4**, содержание одного из них (**3**) в смеси значительно превышало содержание другого (**4**). Все мажорные диастереомеры **3a-d** выделены в индивидуальном виде дробной кристаллизацией из реакционных масс или чистого ацетонитрила с выходами 59–71%. В двух случаях выделены и охарактеризованы также минорные диастереомеры **4b,c** с выходами 9 и 14%.

Образование двух диастереомеров обусловлено неэквивалентностью обеих диастереотопных сторон исходных диполярофилов **1** и связанной с этим возможностью различного взаимного ориентирования илидов с *син*- и *анти*-стороны относительно имидазолидинового цикла диполярофила в переходном состоянии.

Таким образом, в ходе работы разработан метод синтеза новых спиросочлененных имидазотиазолотриазин-пирролидинов, а также показана возможность выделения образующихся продуктов в диастереомерно чистом виде без использования хроматографических методов.

**Литература**

- Lovering F., Bikker J., Humblet C. Escape from flatland: increasing saturation as an approach to improving clinical success // *J. Med. Chem.* 2009. Vol. 52. P. 6752–6756.
- Izmet'sev A. N., Gazieva G. A., Karnoukhova V. A., Kravchenko A. N. Diastereodivergent synthesis of dispiroheterocyclic structures comprising pyrrolidinyloxindole and imidazothiazolotriazine moieties // *Org. Biomol. Chem.* 2020, Vol. 18. P. 6905–6911.

## Синтез арилизид/алкинил-производных (тиа)каликс[4]аренов со свободными гидроксильными группами и получение триазолов на их основе

Исхакова З.Э.<sup>1</sup>, Макаров Е.Г.<sup>1</sup>, Бурилов В.А.<sup>1</sup>, Соловьева С.Е.<sup>1,2</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>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,  
Казань Россия

E-mail: [ZEIskhakova@stud.kpfu.ru](mailto:ZEIskhakova@stud.kpfu.ru)

Каликсарены являются отличной платформой для создания новых функциональных супрамолекулярных систем. Наличие в их структуре нескольких активных реакционных центров (арильного каркаса и фенольных гидроксильных групп), открывает возможность легкой их модификации. Введение азидных групп или алкинильных фрагментов на верхний обод (тиа)каликс[4]аренов позволяет применять данные макроциклы в медь (I) катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения с последующим получением соединений с разнообразными свойствами. А за счет сохранения свободных гидроксильных групп на нижнем ободе открывается возможность функционализации различных материалов на их основе.

В данной работе продемонстрирован новый метод получения моноазидного производного каликс[4]арена, а так же тетраалкинзамещенного тиакаликс[4]арена со свободными гидроксильными группами. На основе первого макроцикла был получен бис-каликс[4]арен, соединенный этиленгликолевыми спейсерами различной длины. Метод синтеза тетраалкинзамещенного тиакаликс[4]арена заключается в введении йода на верхний обод посредством окислительного йодирования с последующим проведением кросс-сочетания Соногаширы с триметилсилилацетиленом. Полученные молекулы являются удобной платформой для введения разнообразных функциональных групп с использованием азид-алкинового циклоприсоединения.

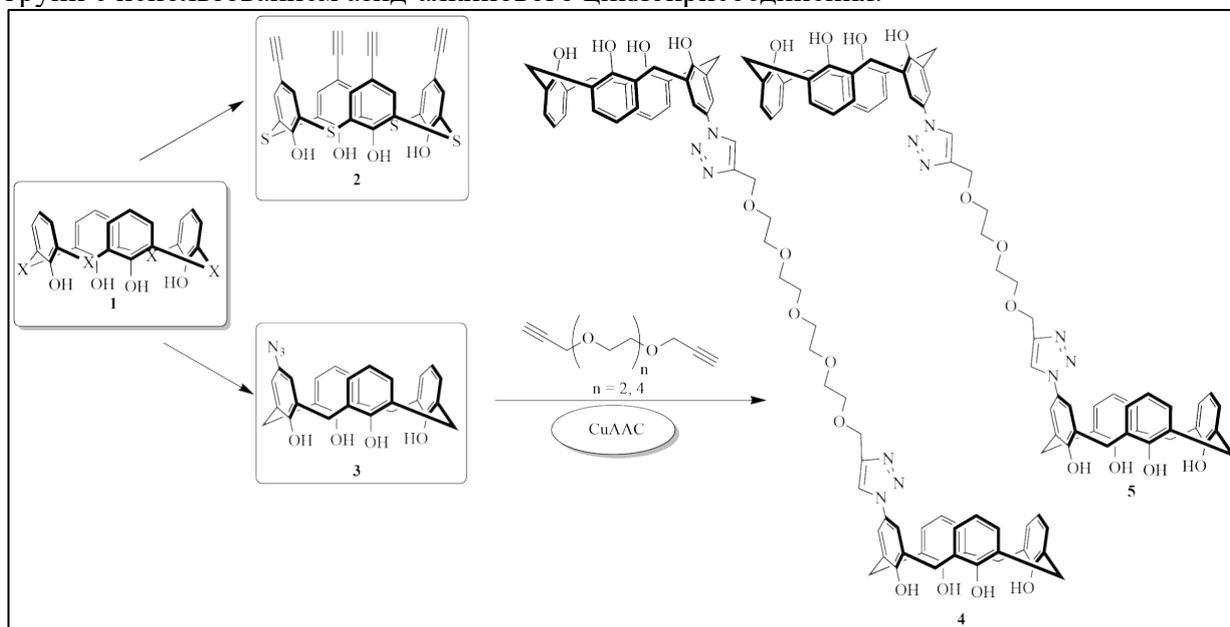


Схема 1. Синтез арилизид- и алкинилпроизводных (тиа)каликс[4]аренов и получение мультикаликс[4]аренов

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-10062.

## One-pot синтез полициклического ионного скаффолда на основе диметилбарбитуровой кислоты, димедона и морфолина или пиперидина

Калашикова В.М.<sup>1,2</sup>, Элинсон М.Н.<sup>2</sup>, Рыжкова Ю.Е.<sup>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 РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

E-mail: [p.varvara2001@gmail.com](mailto:p.varvara2001@gmail.com)

Мультикомпонентные реакции – это *one-pot* взаимодействие трех или более соединений, в ходе которого каждая последующая стадия строго определяется предшествующей при неизменных условиях проведения. Преимуществом таких химических процессов является минимизация отходов, сокращение количества растворителей и реагентов, а также уменьшение числа лабораторных операций [1].

Производные барбитуровой кислоты обладают широким спектром биологической активности, включая, ингибирование коллагеназы, матричных металлопротеиназ и рекомбинантных ферментов цитохрома P450, а также проявляют седативные, антибактериальные и противосудорожные свойства [2].

Димедон, морфолин и пиперидин являются хорошо известными в органическом синтезе и фармакологии скаффолдами.

Таким образом, соединения, включающие в себя вышеперечисленные фрагменты, являются перспективными в отношении биологических реакций.

В настоящем исследовании мы разработали подход к трансформации арилальдегидов, *N,N'*-диметилбарбитуровой кислоты, димедона и морфолина или пиперидина в несимметричный ионный каркас с четырьмя фармакологически активными циклическими фрагментами на основе тандемной реакции Кневенагеля-Михаэля и осуществили их последующую химическую окислительную циклизацию (Схема 1).

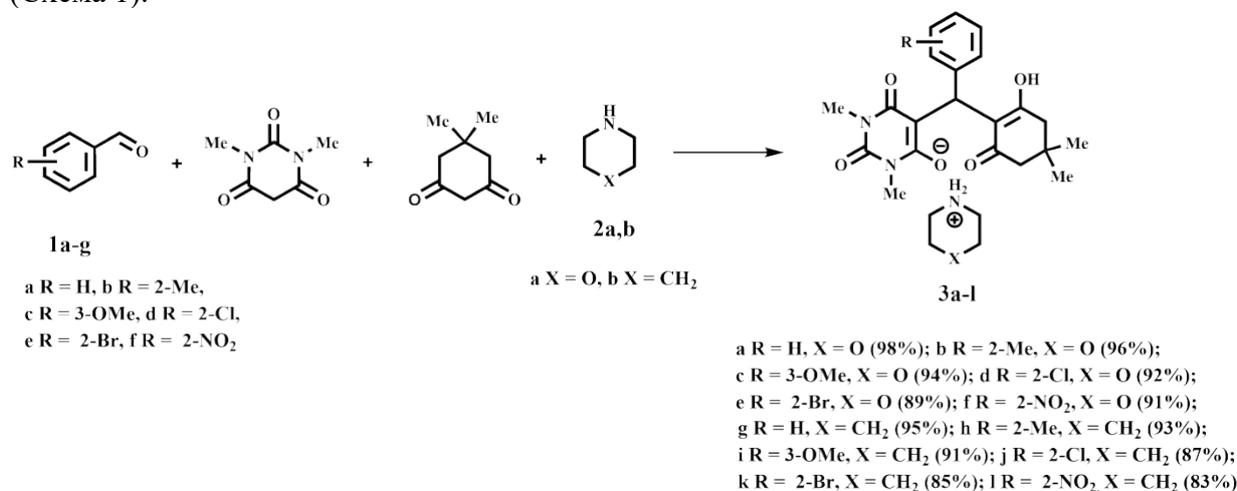


Схема 1. Трансформации арилальдегидов, *N,N'*-диметилбарбитуровой кислоты, димедона и морфолина или пиперидина

Разработанная нами новая четырехкомпонентная реакция – простой и эффективный путь к ранее неизвестному замещенному несимметричному каркасу, содержащему как барбитуровый и циклогексан-1,3-дионовый, так и морфолиновый или пиперидиновый фрагменты. Полученные соединения весьма перспективны для различных биомедицинских применений, например, в качестве противосудорожных и противовоспалительных препаратов, а также средств против СПИДа.

### Литература

1. Cioc R. C., Ruijter E., Orru R. V. A. Multicomponent reactions: advanced tools for sustainable organic synthesis // *Green Chemistry*. 2014. Vol. 16. P. 2958-2975.
2. Johns M. W. Sleep and hypnotic drugs // *Drugs*. 1975. Vol. 9. P. 448-478.

## Полилитирование 1-диметиламинонафталина: экспериментальное и теоретическое исследование.

Камынин Д.А.<sup>1</sup>, Тупкина Е.Ю.<sup>1</sup>, Антонов А.С.<sup>2</sup>

Студент, 2 курса бакалавриата

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

<sup>2</sup>Университет Регенсбурга, Регенсбург, Германия

E-mail: [kd2021a@gmail.com](mailto:kd2021a@gmail.com), [st106291@student.spbu.ru](mailto:st106291@student.spbu.ru)

Реакции металлирования широко используются для введения различных групп в органические молекулы в труднодоступные для «классических методов» функционализации положения. Ключевую роль в реакциях металлирования играют направляющие группы, определяющие региоселективность процесса. Однако реакции металлирования систем, содержащих несколько различных направляющих групп изучены меньше. Особенно мало известно о системах, в которых одной из направляющих групп является связь C–Li.

В данной работе мы исследовали вторичное и третичное литиирование 4-литий-1-диметиламинонафталина **2**, полученного из **1**, и установили, что связь C–Li успешно конкурирует с диметиламиногруппой в качестве направляющей. Так, при обработке **2** избытком смеси *n*-BuLi·TMEDA в гексане удается обнаружить образование трех литийпроизводных **3a**, **3b** и **4**. При этом соотношение дилитийпроизводных **3a**:**3b** составляет 1:3.5, что демонстрирует значительно более сильную направляющую способность связи C–Li по сравнению с диметиламиногруппой.

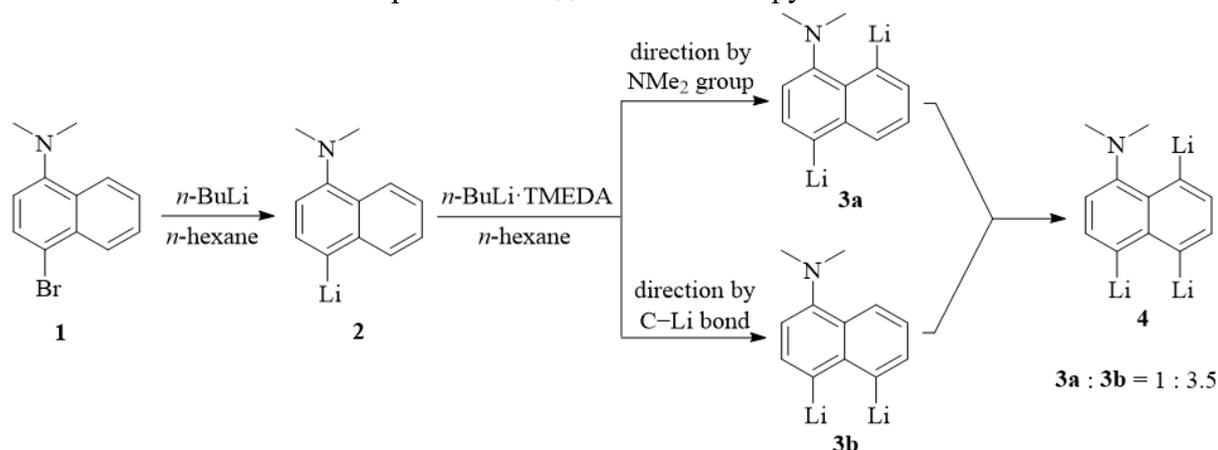


Рис. 1. Литиирование 1-диметиламинонафталина.

Дополнительно было изучено влияние диметиламиногруппы на порядок литий-галогенного обмена в соединении **5**. Установлено, что в ходе первого обмена в бензоле образуется смесь монолитийпроизводных **6a** и **6b** в соотношении 10:1, что объясняется термодинамической стабилизацией **6a** за счет внутримолекулярной координации лития. Переход к диэтиловому эфиру в качестве растворителя смещает равновесие в сторону образования дилитийпроизводного **7** даже в недостатке *n*-бутиллития (рис. 2).

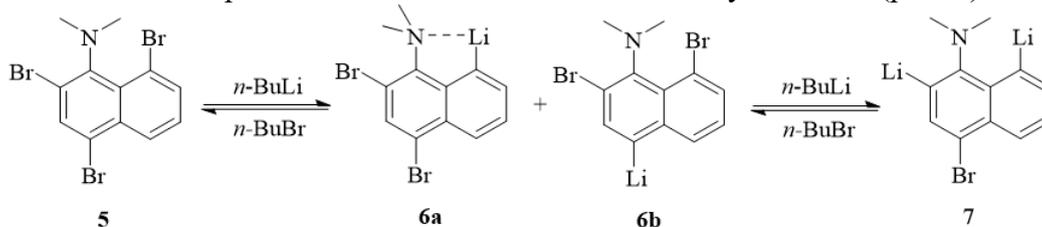


Рис. 2. Литий-галогенный обмен в 2,4,8-трибром-1-диметиламинонафталине.

Полученные экспериментальные данные дополнены результатами квантово-химического моделирования.

Работа выполняется в рамках гранта Российского Научного Фонда № 21-73-10040

### Электрохимия 1,3-дикарбонильных соединений

Карамулин А.С., Лапшин Д.А., Крылов И.Б., Терентьев А.О.

Студент, 2 курс специалитета

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

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

Органическая электрохимия стремительно развивается в последнее время. В первую очередь количество отходов синтеза сокращается, так как в роли окислителя или восстановителя выступает электрический ток. Сейчас электрический ток есть в каждом доме, что в разы повышает доступность данных реакций, и не вызывает трудностей с поставками такого окислителя. Ещё одним немаловажным преимуществом является экономичность такого подхода. Одними из универсальных прекурсоров для органического синтеза являются 1,3-дикарбонильные соединения. Для них более характерны реакции, протекающие по ионному механизму, а радикальные реакции в литературе встречаются значительно реже. Исследование таких радикальных электрохимических реакций и является целью данной работы

Нами были найдены оптимальные условия проведения реакции между 1,3-дикарбонильными соединениями и NHPI в присутствии каталитических количеств перхлората железа(III). В продолжение данной работы мы исследовали субстратный ряд для этой реакции. Схема реакции изображена ниже. [1]

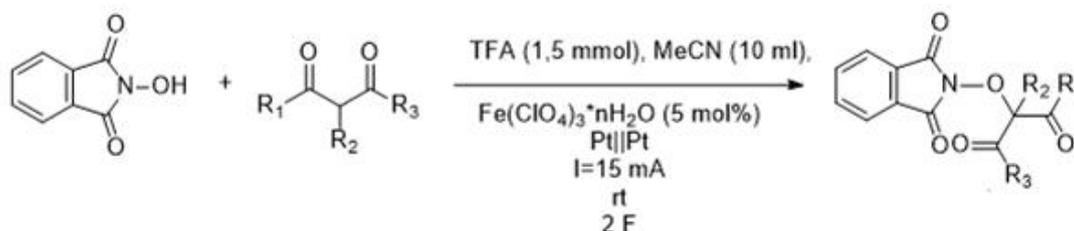


Схема 1. Субстраты и выходы

Исходя из полученных данных, мы можем предположить следующий механизм реакции.

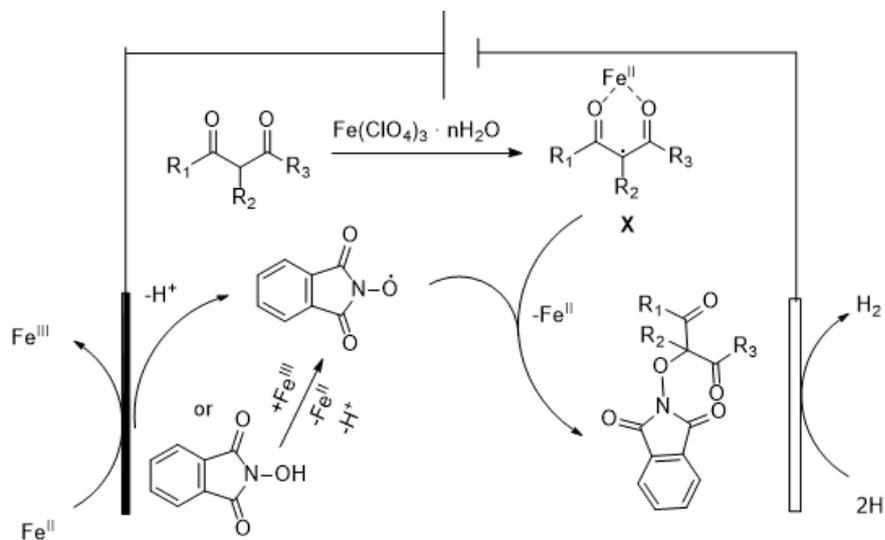


Схема 2. Механизм реакции

### Литература

1. Krylov I. B. et al. Metal-free cross-dehydrogenative C–O Coupling of carbonyl compounds with N-hydroxyimides: Unexpected selective behavior of highly reactive free radicals at an elevated temperature //The Journal of Organic Chemistry. – 2019. – Т. 85. – №. 4. – С. 1935-1947.



## Реакции 3,4-дигидропирроло[1,2-*a*]пиазинов с метилпропиолатом

Карпенкова В.И., Титов А.А., Варламов А.В.

Студентка, 4 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия

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

Производные ацетилена находят широкое применение в синтезе различных классов органических соединений, включая гетероциклы [1-4]. Известно, что альдегиды и трифторметилкетоны могут вступать в реакцию сопряжённого присоединения с метилпропиолатом в присутствии триэтиламина с образованием винилпропаргиловых эфиров (при участии двух молекул алкина) или циклических аддуктов – 1,3-диоксоланов (при участии двух молекул исходного субстрата), реакция идёт по карбонильной группе альдегидов и кетонов [1-3]. Циклические имины – 3,4-дигидроизохинолины, являясь в некоторой степени производными кетонов, могут быть использованы в этих реакциях уже без добавления основания [4].

Исследуя потенциал данного метода, мы изучили псевдо-трёхкомпонентную реакцию 3,4-дигидропирроло[1,2-*a*]пиазинов **1** с метилпропиолатом в хлористом метиле, соответствующие аддукты **2** получены с высоким выходом.

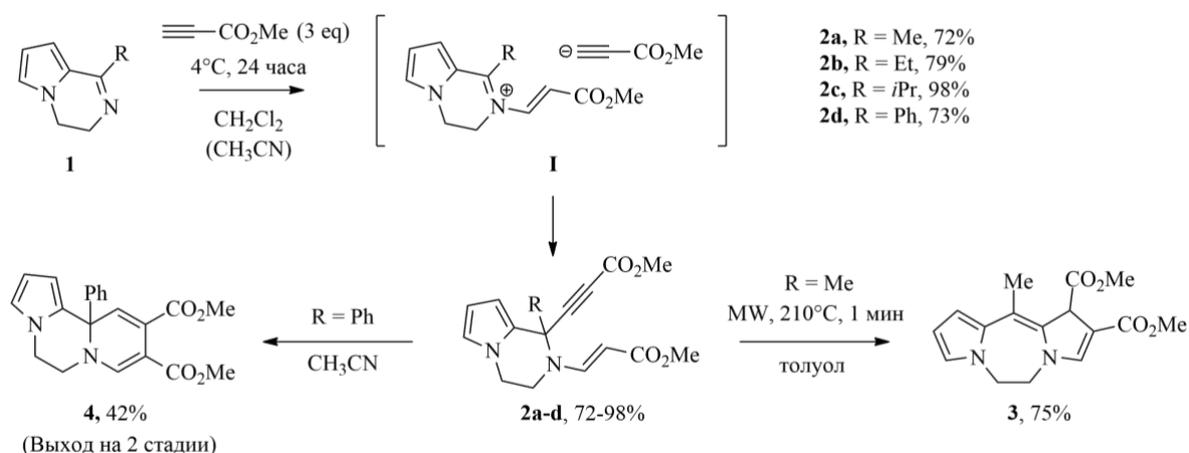


Схема 1. Псевдо-трёхкомпонентные реакции пирролопиазинов **1** с метилпропиолатом и примеры дальнейших трансформаций синтезированных аддуктов **2**.

Образующиеся производные пирролопиазинов **2** в дальнейшем могут быть использованы для построения сложных гетероциклических систем **3** и **4**. При этом необходимо отметить простоту синтеза дипирролодизаепина **3** из легкодоступного исходного **1** в результате двухступенчатого процесса и пиридопирролопиазина **4**, полученного согласно одореакторному протоколу без выделения аддукта **2**.

### Литература

1. Alkynoates as a Source of Reactive Alkylinides for Aldehyde Addition Reactions / de Armas P., García-Tellado F., Marrero-Tellado J.J., Tejedor D., Maestro M.A., Gonzalez-Platas J. // *Org Lett.* 2001. Vol. 3. N 12. P. 1905–1908.
2. Efficient Domino Process Based on the Catalytic Generation of Non-Metalated, Conjugated Acetylides in the Presence of Aldehydes or Activated Ketones / Tejedor D., García-Tellado F., Marrero-Tellado J.J., de Armas P. // *Chem. Eur. J.* 2003. Vol. 9. P. 3122-3131.
3. Tejedor, D., Santos-Exposito, A., Garcia-Tellado, F. A Substrate-Based Folding Process Incorporating Chemodifferentiating ABB' Three-Component Reactions of Terminal Alkynoates and 1,2-Dicarbonyl Compounds: A Skeletal-Diversity-Oriented Synthetic Manifold // *Chem. Eur. J.* 2007. Vol. 13. P. 1201-1209.
4. Divergent and Nucleophile-Assisted Rearrangement in the Construction of Pyrrolo[2,1-*b*][3]benzazepine and Pyrido[2,1-*a*]isoquinoline Scaffolds / A. Y. Obydennik, A. A. Titov, A. V. Listratova, T. N. Borisova, I. L. Sokolova, V. B. Rybakov, E. V. Van der Eycken, L. G. Voskressensky, A. V. Varlamov // *Chem. Eur. J.* 2024. Vol. 30. e202302919.





## Термическая стабильность железосодержащих ионных жидкостей на основе четвертичных солей аммония и пиридиния

**Кафтанов А.Д.**

Аспирант, 3 год обучения

Тверской государственный университет,

Химико-технологический факультет, Тверь, Россия

E-mail: [kaftanov98@mail.ru](mailto:kaftanov98@mail.ru)

Ионные жидкости (ИЖ) – органические соединения, состоящие из органического катиона и органического или неорганического аниона с температурой плавления ниже 100 °С. Число ИЖ очень велико, благодаря большому количеству подходящих комбинаций катионов и анионов, этим объясняется большое разнообразие их свойств и возможностей для применения.

Целью работы являлось получение железосодержащих ионных жидкостей на основе четвертичных солей аммония и пиридиния и изучение их термической стабильности на воздухе. Схема синтеза ИЖ представлена ниже.

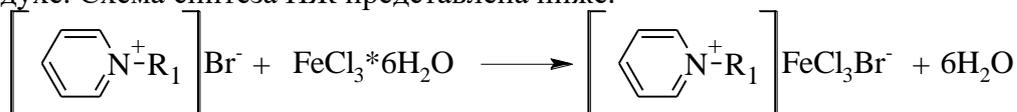
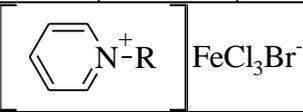
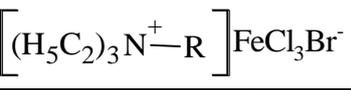


Схема 1. Синтез ионных жидкостей, где R<sub>1</sub>: -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, -C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>; R<sub>2</sub>: -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

Строения всех полученных ИЖ подтверждено данными ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимой области. Изучена термическая стабильность на воздухе, в температурном интервале 25-500°С. Установлено, что бромтрихлорфerrаты пиридиния обладают большей термической стабильностью на воздухе по сравнению с бромтрихлорфerrатами аммония. Показано, что среди исследованных ИЖ трихлорбромфerrаты N-бутилпиридиния и триэтилбутиламмония обладают наибольшей термической стабильностью.

Таблица 1. Данные термического анализа на воздухе.

R	T <sub>разл.</sub> , °C <sup>а</sup>	T <sub>50</sub> , °C <sup>б</sup>	Потеря массы, %					Остаток, %
			100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	
								
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	357	442	3.14	3.12	2.73	27.81	62.01	20.63
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	326	407	0.13	1.61	3.21	46.7	68.33	17.28
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	324	407	1.93	2.61	3.97	47.05	67.16	16.77
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	328	405	1.82	3.93	9.88	47.96	67.33	16.97
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	332	399	1.35	3.17	6.34	50.44	71.92	17.57
								
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	354	433	2.36	1.93	2.22	34.07	62.6	20
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	307	425	2.38	3.61	8.37	40.19	61.23	27.21
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	315	398	8.32	11.37	14.40	51.11	72.42	16.86
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	311	401	3.97	6.08	11.45	49.37	71.43	15.15

<sup>а</sup> T<sub>разл.</sub> – температура начала термического разложения.

<sup>б</sup> T<sub>50</sub> – температура, соответствующая 50 %-ной потере массы.





## Синтез фталоцианиновых комплексов палладия(II) типа АЗВ–катализаторов для реакции кросс-сочетания Соногаширы

Кириллова В.А., Платонова Я.Б.

Студент, 5 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)

Реакция Соногаширы — катализируемое палладием кросс-сочетание арил- и винилгалогенидов с терминальными алкинами. Она является важным и широко используемым методом образования новых углерод–углеродных связей в органическом синтезе и часто применяется для получения биологически активных соединений, гетероциклов, сопряженных полимеров или наноструктур.

С момента публикации оригинальной работы Хека и Соногаширы, в которой авторы сообщили об открытии Pd- или Pd/Cu-катализируемого кросс-сочетания терминального алкина или алкена с арилгалогенидами [1], синтетический потенциал реакции значительно расширился, в связи с этим данный метод позволяет использовать самые разнообразные субстраты. Несмотря на наличие большого разнообразия палладиевых катализаторов в наше время, следует отметить существование серьезной проблемы, связанной с осаждением неактивных частиц палладия, так называемой палладиевой черни, в ходе реакции. Изначально высокое количество катализатора, жесткие условия и низкие скорости реакций приводят к агрегации частиц палладия, снижая каталитическую активность [2].

В данной работе мы представляем новые гомогенные каталитические системы на основе фталоцианинов палладия, примененные в реакции кросс-сочетания Соногаширы фенилацетилена с арилбромидами. Нашей научной группой были получены тетра-*трет*-бутилзамещенный и несимметричные фталоцианины палладия(II) типа АЗВ, содержащие электроноакцепторные группы (F, Cl, NO<sub>2</sub>, CN) с целью определения их влияния на каталитическую активность комплексов [3].

Палладиевый комплекс тетра-*трет*-бутилзамещенного фталоцианина получали с использованием темплатного метода синтеза. 4-*Трет*-бутилфтalonитрил нагревали в абсолютном бензонитриле с избытком бис(бензонитрил)дихлорида палладия(II). Комплексы несимметрично замещенных фталоцианинов палладия(II) АЗВ-типа были получены методом смешанной конденсации избытка 4-*трет*-бутилфтalonитрила с соответствующими фталонитрилами при соотношении исходных реагентов (9:1). Контроль реакций осуществляли с помощью ТСХ, ЭСП в ультрафиолетовой и видимой областях, целевые продукты выделены с помощью колоночной хроматографии.

Нами была исследована катализируемая палладием и медью реакция Соногаширы с участием бромбензола и фенилацетилена в качестве модельных субстратов в различных условиях. Установлено, что исследуемые соединения обладают высокой каталитической активностью и позволяют получить целевые продукты кросс-сочетания с высокими выходами при низкой загрузке катализатора (0,5 мол. %).

### Литература

1. K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines // *Tetrahedron Lett.* 1975. V. 16. P. 4467-4470.
2. A.F. Schmidt, A. Al Halaïqa, V.V. Smirnov. Interplays between reactions within and without the catalytic cycle of the Heck reaction as a clue to the optimization of the synthetic protocol // *Synlett.* 2006. V. 2006. №. 18. P. 2861-2878.
3. Y.B. Platonova, A.N. Volov, L.G. Tomilova. Palladium(II) Phthalocyanines Efficiently Promote Phosphine-Free Sonogashira Cross-Coupling Reaction at Room Temperature // *J. Catal.* 2020. V. 391. P. 224-228.



## Синтез бензо[4,5]имидазо[2,1-b][1,3]тиазин-3,3,4(2H)-триолов

Князев А.В.

Студент, 2 курс магистратуры

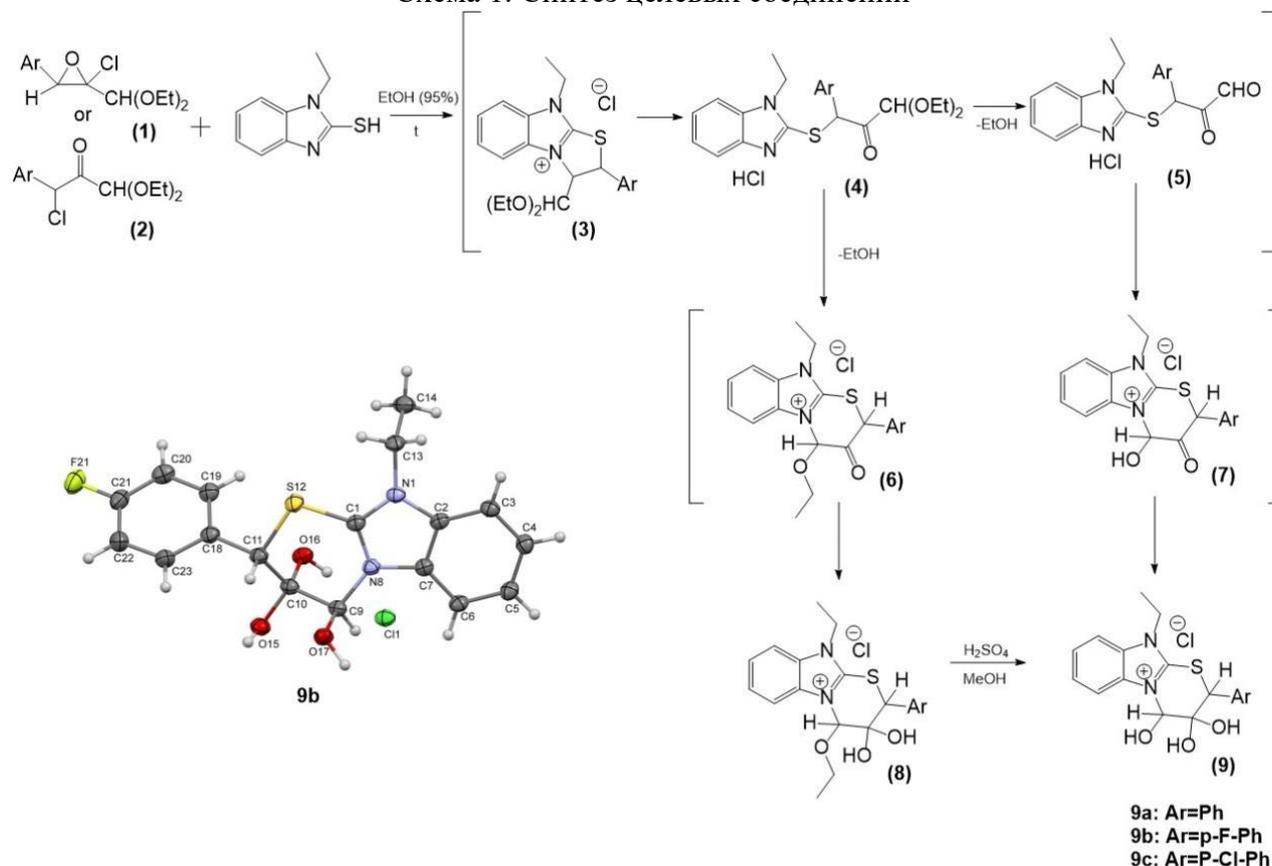
МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

ИОХ РАН им. Н.Д.Зелинского, Москва, Россия

E-mail: [kn.4alexander@yandex.ru](mailto:kn.4alexander@yandex.ru)

Нами ранее показано, что гетероциклизация ацетальсодержащих хлороксиранов (**1**) и  $\alpha$ -хлоркетонов (**2**) с S,N-нуклеофилами протекает с участием хлороксиранового фрагмента с образованием ацеталей гетероциклических карбальдегидов [1,2]. Установлено, что в реакциях трехцентровых электрофилов (**1,2**) с 2-меркапто-3-N-этилбензимидазолом конечными продуктами являются триолы (**9**). Вероятная схема синтеза триолов включает гидролиз ацетальной группы с образованием промежуточных альдегидов (**5**), их гетероциклизации с участием иминного атома азота и последующие гидратации кетонов (**7**). Структура соли 10-этил-2-арил-4,10-дигидро-5-бензо[4,5]имидазо[2,1-b][1,3]тиазин-3,3,4(2H)-триолов (**9**) доказано методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и РСА.

Схема 1. Синтез целевых соединений



## Литература

- Guseinov, F. I. et al. Recyclization of diethoxymethyl substituted benzimidazo-fused thiazolium salts //Mendeleev Communications. 2020. Vol. 30. №. 5. P. 674-675.
- Guseinov, F. I. et al. Tetrel, Chalcogen, and Charge-Assisted Hydrogen Bonds in 2-((2-Carboxy-1-(substituted)-2-hydroxyethyl) thio) Pyridin-1-ium Chlorides //Crystals. 2017. Vol. 7. №. 11. P. 327.

**Электрохимический синтез изоксазолинов из оксимов****Кобзева С.А.<sup>1, 2</sup>, Федорова У.В.<sup>1,2</sup>, Павельев С.А.<sup>2</sup>, Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>**

Студент, 3 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: [kobzevasvetlanka@yandex.ru](mailto:kobzevasvetlanka@yandex.ru)

В настоящее время одной из наиболее активно развивающихся областей органической химии является исследование гетероциклических соединений. Развитие новых подходов к синтезу N-гетероциклических соединений является актуальной темой в данной области, вследствие широкого круга практически полезных свойств образующихся соединений. Так, азотсодержащие гетероциклические соединения находят применение в фармацевтической, сельскохозяйственной химии, а также в различных промышленных процессах.

Среди N-гетероциклических соединений особое место занимает класс изоксазолинов. Данные химические соединения играют существенную роль в органическом синтезе, выступая в качестве важных полупродуктов, а также широко используются в качестве антибактериальных агентов, инсектицидов и акарицидов [1].

На сегодняшний день одной из особенно интенсивно развивающихся областей современной органической химии является препаративная органическая электрохимия. За последние несколько лет среди всего разнообразия направлений органической электрохимии электроиндуцированный синтез N-гетероциклических соединений удостаивается особого интереса среди исследователей [2].

В настоящей работе была исследована реакция внутримолекулярной электрохимической циклизации оксимов с образованием изоксазолинов. Реакция проводится в простой неразделенной электрохимической ячейке. Обнаруженный процесс не требует использования сторонних окислителей, которые зачастую необходимы при проведении похожих превращений.

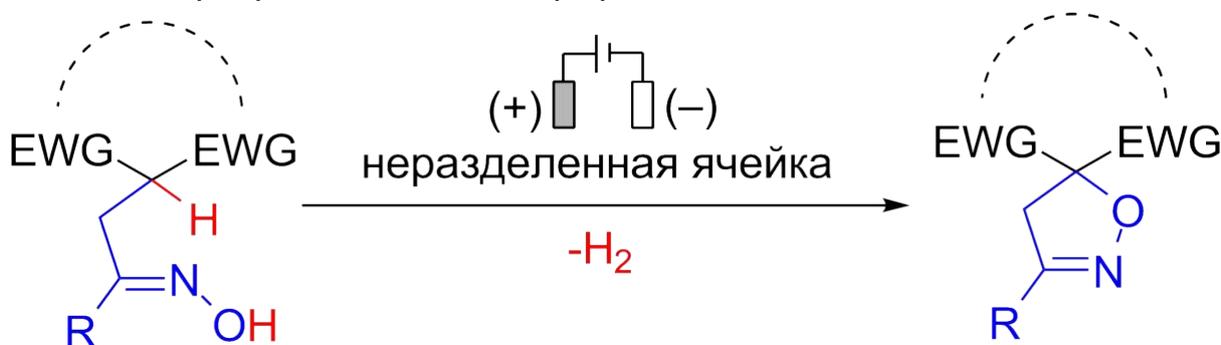


Схема 1. Реакция электрохимической внутримолекулярной циклизации

**Литература**

1. Kaur K., Kumar V., Sharma A. K., Gupta G. K. Eur. J. Med. Chem. 2014, 77 (22), 121-133.
2. Listratova A. V., Sbei N., Voskressensky L. G. // Eur. J. Org. Chem. 2020, 14, 2012–2027.



## Синтез и исследование алкилвердазилов как новых эффективных агентов для фотодинамической терапии

**Ковальская Е.С.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,*

*Томск, Россия*

*E-mail: [esk42@tpu.ru](mailto:esk42@tpu.ru)*

Важной прикладной задачей современной науки и технологии является создание и совершенствование методов лечения онкологических заболеваний. Среди таких методов все большее внимание привлекает новый неинвазивный метод – фотодинамическая терапия (ФДТ), – основанный на использовании агентов, способных к активации под действием облучения. ФДТ имеет ряд преимуществ и уже успешно вошла в клиническую практику, однако она фактически неэффективна в условиях гипоксии, что значительно ограничивает ее применение.

Как стратегия создания кислороднезависимой ФДТ рассматривается создание препаратов на основе органических соединений с лабильными связями, способных к фотоинициируемому гомолизу [1]. В этом контексте большой интерес представляют изучаемые нами 2,4,5,6-замещенные-4,5-дигидро-1,2,4,5-тетразин-3(2H)-оны, также называемые алкилвердазилами, поскольку при облучении они подвергаются гомолизу с высвобождением стабильных вердазильных и высокоактивных С-центрированных радикалов.



Схема 1. Реакция фотоинициируемого гомолиза алкилвердазила

Исследуемые нами ранее соединения проявили высокий потенциал как агенты для ФДТ [2], однако для достижения основных свойств фотосенсибилизаторов, таких как растворимость в водных средах и способность к активации длинноволновым излучением, алкилвердазилы требовали функционализации гидрофильными и хромофорными группами.

Требуемой степени водорастворимости удалось достичь посредством гликозилирования алкилвердазилов. При этом полученные соединения стабильны в темноте и цитотоксичны по отношению к клеткам рака при облучении [3].

В целях повышения максимума поглощения агентов нами был синтезирован ряд алкилвердазилов, модифицированных различными хромофорными группами, такими как фрагменты флуорена, ксантона и бензантрона. Были сделаны выводы о влиянии данных групп, на основе чего был задан дальнейший подход к молекулярному дизайну модельного препарата.

### Литература

1. Sai D. L., Lee J., Nguyen D. L., Kim, Y. P. Tailoring photosensitive ROS for advanced photodynamic therapy // *Exp. Mol. Med.* 2021. Vol. 53. № 4. P. 495–504.
2. Votkina D. E., Plotnikov E. V., Petunin P. V., Berdinskaya E. S., Tretyakova M. S., Audran G., Marque S. R. A., Postnikov P. S. Alkylverdazyls as a Source of Alkyl Radicals for Light-Triggered Cancer Cell Death // *Mol. Pharm.* 2022. Vol. 19. № 1. P. 354–357.
3. Votkina D. E., Abramov A. A., Kovalskaya E. S., Plotnikov E. V., Postnikov P. S., Stepanova E. V., Petunin P. V. Sweetened Alkylated Verdazyls Effectively Kill Cancer Cells under Light Irradiation // *ChemMedChem.* 2023. Vol. 18. № 11. P. e202300026.

## Тиофосфорилированные карбоксамиды в синтезе пинцерных комплексов палладия(II)

Коновалов А.В.

Аспирант, 1 год обучения

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской

Академии наук, 119334, Москва, Россия

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

Комплексы на основе лигандов пинцерного типа являются объектами исследования во многих областях химии, включая органический синтез, катализ и медицинскую химию. Это обусловлено, прежде всего, структурными особенностями подобных соединений, которые обеспечивают легкую настройку различных физико-химических свойств металлокомплексов. Особый интерес в последнее время привлекают неклассические *N*-металлированные производные на основе функционально замещенных амидов карбоновых кислот со вспомогательными донорными группировками в кислотной и аминной компоненте. В связи с этим нами были разработаны методы синтеза различных (аминоалкил)фосфинсульфидов и функционализированных карбоксамидов на их основе (Схема 1). Полученные амиды гладко подвергались прямому циклопалладированию в мягких условиях, приводя к целевым комплексам пинцерного типа, как правило, с высокими выходами (Схема 2).

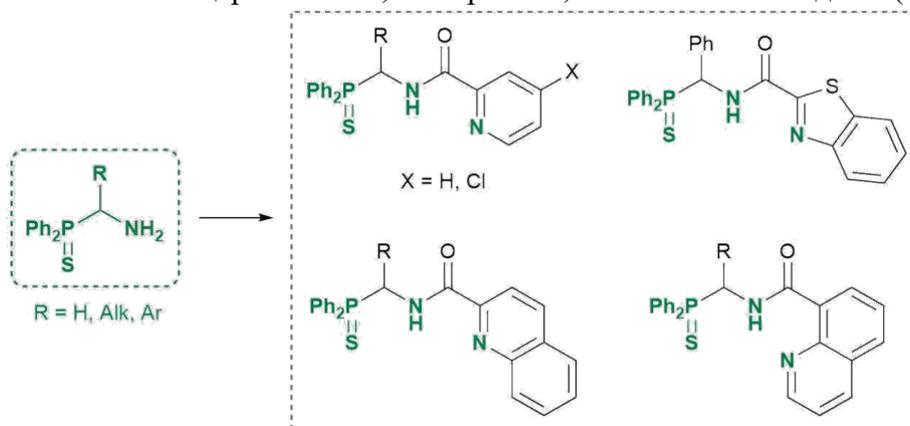


Схема 1. (Аминоалкил)фосфинсульфиды и карбоксамиды на их основе

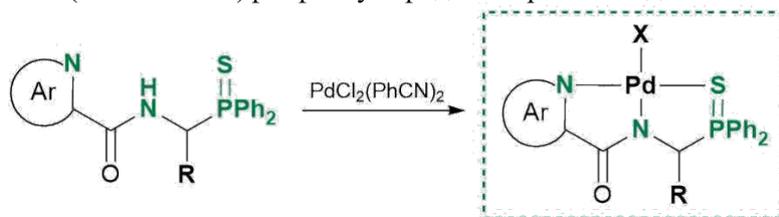


Схема 2. Циклопалладирование тиофосфорилированных карбоксамидов

Исследование цитотоксической активности полученных соединений на клетках различных опухолевых линий человека, проведенные совместно с НМИЦ онкологии им. Н. Н. Блохина, показали высокую перспективность металлокомплексных производных [1]. Значения концентрации, вызывающей гибель 50% клеток ( $IC_{50}$ ), для наиболее эффективных представителей попадали в низкий микромолярный диапазон. В докладе будут представлены данные о влиянии строения лигандного каркаса (прежде всего, аминной компоненты) на биологическую активность циклопалладированных производных.

### Литература

1. Konovalov A. V. et al. (Aminoalkyl)diphenylphosphine sulfides: synthesis and application as building blocks in the design of multidentate ligands for cytotoxic Pd (II) complexes //Org. & Biomol. Chem. 2023. Vol. 21. P. 8379-8392.

**Новые алкокси-замещенные фталоцианины: синтез и оптические свойства****Кононенко Н.Е., Горбунова Е.А.**

Студент, 6 курс специалитета

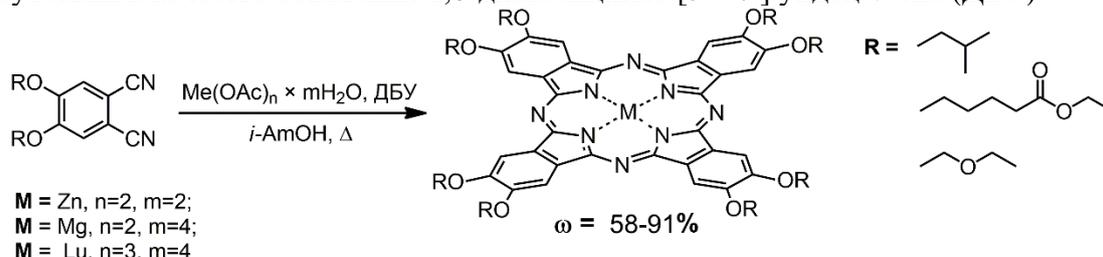
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

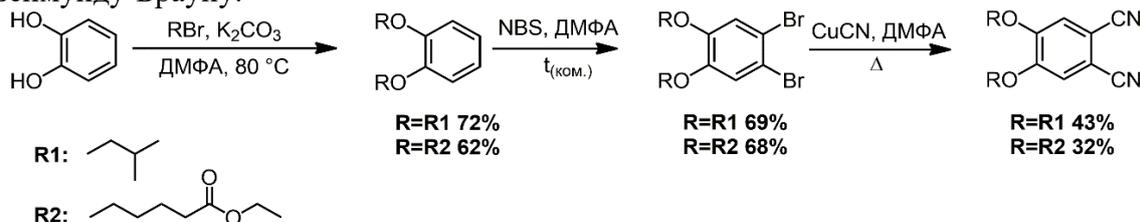
E-mail: [nikita.kononenko@chemistry.msu.ru](mailto:nikita.kononenko@chemistry.msu.ru)

Благодаря уникальным оптическим и фотохимическим свойствам: интенсивное поглощение на границе видимой и ближней ИК области (600-700 нм), высокие выходы генерации активных форм кислорода, фталоцианиновые комплексы интересны как потенциальные фотосенсибилизаторы в терапии и флуорофоры в диагностике онкологических заболеваний. Интерес представляют не только гидрофильные, но и гидрофобные молекулы, которые обладают лучшей мембранотропностью и могут быть солюбилизованы за счет внедрения в «контейнеры»-переносчики.

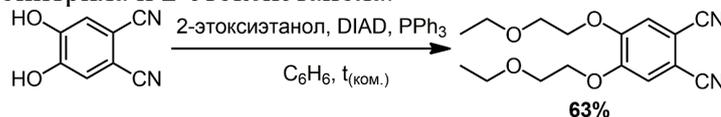
Объектами настоящего исследования являются алкокси-замещенные фталоцианины. Алкокси-группы позволяют фталоцианинам хорошо растворяться в органических растворителях, а также увеличивать их сродство к мембранам клеток, содержащим жирные кислоты. В качестве центральных ионов выбраны цинк, магний и лютеций. Лютеций обеспечивает неплоское строение молекулы-фотосенсибилизатора, что положительно сказывается на растворимости. Комплексы фталоцианинов получали темплатным методом из соответствующих фталонитрилов и солей металлов в присутствии в качестве основания 1,8-дизабицикло [5.4.0.] ундец-7-ена (ДБУ).



Исходные 4,5-бис(изоамилокси)-фталонитрил и диэтил 6,6'-((4,5-дициано-1,2-фенилен)бис(окси))дигексаноат получены алкилированием пирокатехина, электрофильным бромированием при помощи N-бромсукцинимиды и цианированием по Розенмунду-Брауну.



4,5-Бис(2-этоксиэтокси)-фталонитрил синтезировали при помощи реакции Мицунобу из 4,5-дигидроксифталонитрила и 2-этоксиэтанола.



Для целевых комплексов изучены фотохимические свойства. Определены выходы генерации  $^1\text{O}_2$  и флуоресценции и показана способность полученных комплексов к генерации супероксид анион-радикала. Для изоамилокси-замещенных комплексов получены солюбилизованные формы в виде комплексов состава 1:1 с циклодекстринами. Для полученных комплексов продемонстрировано наличие фотодинамического эффекта *in vitro* для линий клеток WI38, НСТ166, МСF7 и А431. В случае изоамилокси-замещенного фталоцианина цинка значение фототоксичности достигло  $\text{IC}_{50} = 2$  мкМ при темновом значении  $\text{IC}_{50} = 115$  мкМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-73-10076



**Фотокаталитическое бромдифторацетилирование арилалленов****Корчагина А.Н., Стороженко О.А., Феста А.А.**

Студент, 4 курс бакалавриат

*Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы,  
факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия**E-mail: [korchagina.2002@list.ru](mailto:korchagina.2002@list.ru)*

Использование фторированных билдинг-блоков облегчает синтез молекул для медицины, поскольку селективное введение атомов фтора не всегда возможно. Одними из самых широко используемых строительных блоков выступают галогенпроизводные, в их числе и аллилгалогениды. Создание методов получения фторированных аллилгалогенидов открывает широкие синтетические возможности для введения фармакофорных групп и модификации уже известных биологически активных соединений.

Синтез аллилгалогенидов возможно осуществить классическими методами. Эти подходы требуют наличия фторированного субстрата и потому являются многостадийными. Нами же предлагается фотокаталитический метод, основанный на реакции радикального присоединения к ароматическим алленам, позволяющий одновременно вводить как фторированную группу, так и атом галогена.

Ранее нами было осуществлено фотокаталитическое хлортрифторметилирование арилалленов [1] и показана синтетическая ценность полученных галогенидов для модификации уже известных лекарственных препаратов. В настоящей работе мы представляем метод получения дифторацетилазамещенных аллилбромидов, а также демонстрируем их синтетический потенциал (Схема 1).

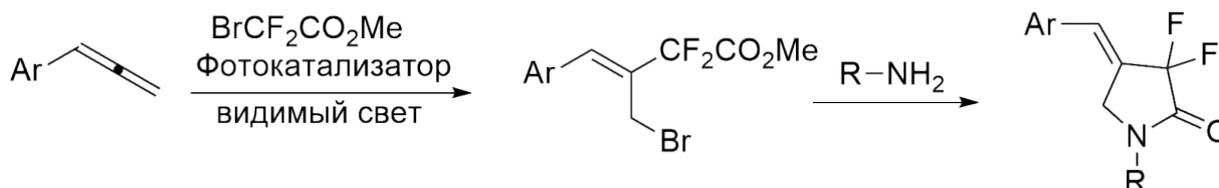


Схема 1. Фотокаталитическое бромдифторацетилирование арилалленов и синтез гамма-бутиролактамов

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00038, <https://rscf.ru/project/22-13-00038/>.

**Литература**

1. Storozhenko O. A., Festa A. A., Zolotareva V. A., Rybakov V. B., Varlamov A. V., Voskressensky L. G. Photoredox-Catalyzed Chlorotrifluoromethylation of Arylallenes: Synthesis of a Trifluoromethyl Building Block // *Org. Lett.*, 2023. Vol. 25. P. 438-442.



**Синтез N-пиридил-замещенных амидоксимов****Коришунова Е.Д., Тарасенко М.В., Шетнев А.А.**

Студент 4 курса бакалавриата

Ярославский государственный педагогический университет имени К.Д. Ушинского,  
естественно-географический факультет, Ярославль, РоссияE-mail [katyakor0@yandex.ru](mailto:katyakor0@yandex.ru)

Амидоксимы являются ценными строительными блоками в синтезе биологически-активных веществ, обладающих противовирусной, противораковой, антикоагулятивной, противомикробной, антигельминтной, антигистаминной, антидепрессантной, антиаритмической, антигипертензивной, анальгезирующей активностями. Амидоксимы, не содержащие заместителей при атоме азота является легкодоступными соединениями, получающимися по реакции присоединения гидроксилamina к нитрилам карбоновых кислот. Однако, с получением N-арил или N-гетерилзамещенных амидоксимов, как правило, возникают затруднения.

С целью расширения круга доступных билдинг блоков для дизайна лекарств в настоящей работе нами рассмотрены подходы к синтезу N-пиридил-замещенных амидоксимов.

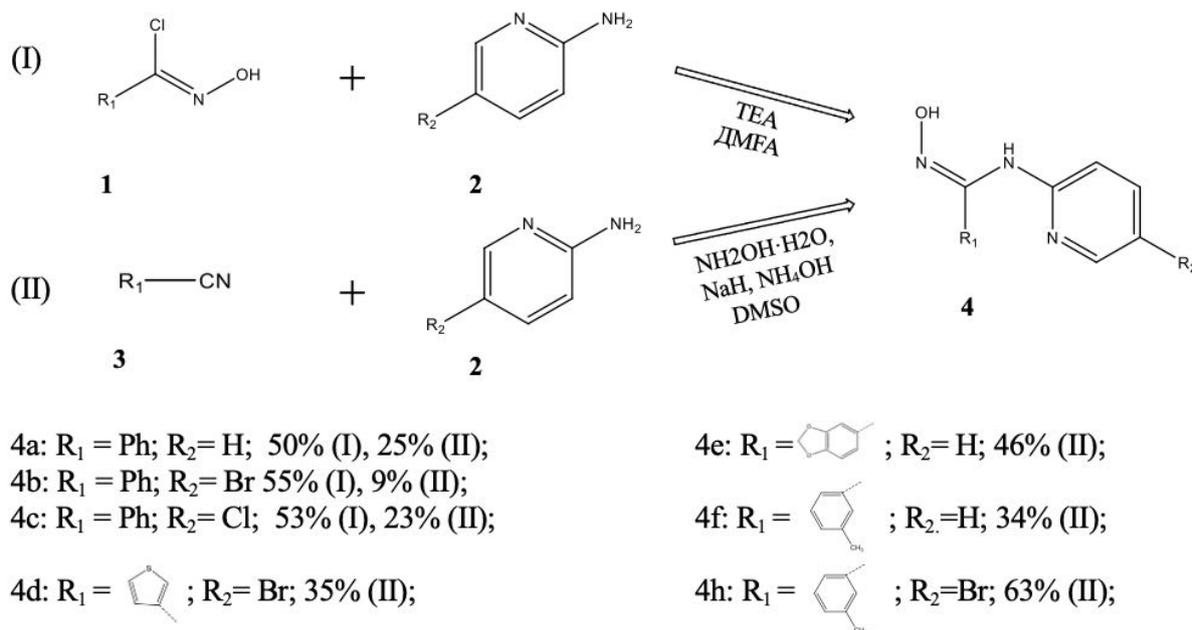


Рис. 1. Схема синтеза амидоксимов

В ходе апробации метода было показано, что синтез амидоксимов по реакции нуклеофильного замещения с участием  $\alpha$ -хлороксимов (метод I) применим, помимо производных пиридина, к более широкому кругу субстратов и зачастую дает лучший выход по сравнению с присоединением аминопиридинов к соответствующим нитрилам под действием гидрида натрия (метод II). Согласно данным предсказания спектра биологической активности с использованием программы PASS полученные соединения потенциально обладают противопсориазной активностью и могут выступать антагонистами никотиновых рецепторов.

Данное исследование было поддержано Министерством просвещения РФ (государственный контракт по теме «Разработка нового лекарственного средства для лечения нейродегенеративных заболеваний на основе ингибитора моноаминоксидазы (GTNU-2024-0019)», регистрационный номер 1023032800173-8-1.4.1;1.4.7;3.1.6;3.1.7;3.1.5)



## Фоторедокс-катализ как мощный инструмент для введения фторалкильного фрагмента в молекулу

Костромитин В.С.,<sup>1,2</sup> Сорокин А.О.,<sup>1,2</sup> Левин В.В.,<sup>1</sup> Дильман А.Д.<sup>1</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [kochka109@gmail.com](mailto:kochka109@gmail.com)

Фторорганические соединения имеют большое значение для агрохимии, биохимии, фармакологии и других областей науки и хозяйства, поэтому разработка методов их получения является важной задачей органического синтеза. Привлекательной стратегией для введения фторалкильного фрагмента в молекулу является присоединение фторалкильных радикалов к кратным связям С-С. Особую роль в методологии радикальных реакций снискал фоторедокс-катализ, поскольку он позволяет генерировать различные радикалы из доступных прекурсоров в мягких и экологичных условиях. Перед нами стояла задача поиска подходящих систем фотокатализатор/восстановитель для проведения различных реакций гидрофторалкилирования алкенов.

Мы разработали несколько методов фотокатализируемого гидрофторалкилирования алкенов (Схема 1), среди которых присоединение тетрафторэтильного радикала, генерируемого из фреона  $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$  [1]; присоединение фторированных радикалов, генерируемых посредством активации фторалкилхлоридов и производных трифторуксусной кислоты нуклеофильным альфа-аминоалкильным радикалом [2], [3]; присоединение гексафторизопротильного радикала, генерируемого из электронодефицитного простого эфира гексафторизопропанола.

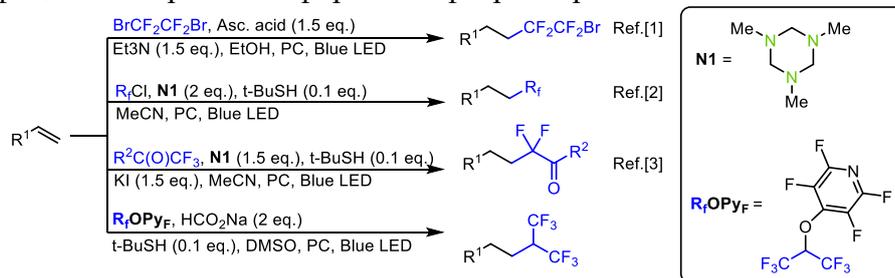


Схема 1. Разработанные методы гидрофторалкилирования алкенов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проекты № 20-13-00112, 23-13-00130).

### Литература

1. V.S. Kostromitin, V.V. Levin, and A.D. Dilman // The Journal of Organic Chemistry, 2023, 88 (10), 6523-6531
2. V.S. Kostromitin, A.O. Sorokin, V.V. Levin, and A.D. Dilman, Aminals as powerful XAT-reagents: activation of fluorinated alkyl chlorides // Chem. Sci., 2023, 14, 3229
- V.S. Kostromitin, A.O. Sorokin, V.V. Levin, and A.D. Dilman, C–F Activation of Fluorinated Esters Using Photocatalytically Generated Diaminoalkyl Radical // Organic Letters, 2023, 25 (35), 6598-6602



**Конъюгаты с хелатирующими агентами на основе лигандов простатического специфического мембранного антигена: синтез и биологические испытания****Красников П.А.<sup>1</sup>, Зык Н.Ю.<sup>1</sup>, Петров С.А.<sup>1</sup>, Ларенков 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>ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА РоссииE-mail: [pavel.krasnikov@chemistry.msu.ru](mailto:pavel.krasnikov@chemistry.msu.ru)

Рак предстательной железы (РПЖ) - самый распространенный диагноз среди всех типов онкологических заболеваний и остается вторым по смертности от злокачественных новообразований среди мужчин. [1] Одним из передовых направлений в разработке эффективных методов терапии и диагностики РПЖ является адресная доставка радиофармпрепаратов. Простатический специфический мембранный антиген (ПСМА) является одной из основных мишеней для диагностики опухолевых клеток и терапии злокачественных опухолей предстательной железы.

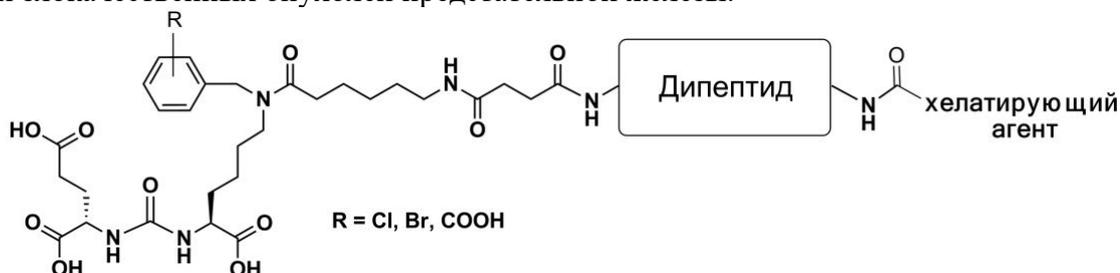


Рис.1. Общая структура конъюгата

Среди низкомолекулярных лигандов, предложенных в качестве ПСМА наиболее широкое распространение получили структуры на основе мочевины DCL. В структуру обсуждаемых в докладе конъюгатов ПСМА входят: вектор-молекула на основе DCL, дипептидный линкер и хелатирующий агент, который может связывать радиометку. В качестве векторов и линкеров выбраны наиболее перспективные с точки зрения аффинности фрагменты векторной части на основе мочевины и дипептидного линкера [2, 3]. На их основе была синтезирована малая скрининговая библиотека конъюгатов с различными хелатирующими агентами.

В докладе будут подробно рассмотрен синтез новой серии конъюгатов, а также будут приведены результаты физико-химических испытаний и биологических исследований.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-15-00098, <https://rscf.ru/project/22-15-00098/>.

**Литература**

1. Litwin MS, Tan HJ. The diagnosis and treatment of prostate cancer: A review. *JAMA - J Am Med Assoc.* 2017;317(24):2532-2542.
2. Zyk NY, Ber AP, Nimenko EA, et al. Synthesis and initial in vitro evaluation of PSMA-targeting ligands with a modified aromatic moiety at the lysine  $\epsilon$ -nitrogen atom. *Bioorganic Med Chem Lett.* 2022;71(March):128840.
- Uspenskaya AA, Machulkin AE, Nimenko EA, et al. Influence of the dipeptide linker configuration on the activity of PSMA ligands. *Mendeleev Commun.* 2020;30(6):756-759.

**Разработка фотодинамических систем для тераностики на основе****2-хинолин-2-ил-1,3-трополона****Красникова Т.А., Саяпин Ю.А., Ожогин И.В., Буланов А.О.,****Макарова Н.И., Минкин В.И.***Аспирант, 3 год обучения**Южный федеральный университет, НИИ физической и органической химии,**Ростов-на-Дону, Россия**E-mail: [krasnikovachem@gmail.com](mailto:krasnikovachem@gmail.com)*

Получение новых фармацевтических препаратов, обладающих спектром лечебно-диагностического действия в концепции тераностики, вызывает необходимость направленного синтеза молекулярных диад на основе фотохромных и биоактивных объектов.

В данном исследовании в роли молекул-фотопереключателей для осуществления светового контроля над биоактивностью выступают спироциклические фотохромные соединения, а в роли биологически активной составляющей – 2-хинолин-2-ил-1,3-трополоновый остов. Нами было установлено, что некоторые производные 1,3-трополонов проявляют высокий цитотоксический эффект в отношении ряда клеточных линий рака (A431, A549, H441, H1299, HCT 116, Panc-1, OVCAR-3 and OVCAR-8 [1, 2].

В результате функционализации 1,3-трополона **1** и последующей конденсации гидразина **2** были получены целевые соединения **3a-c** и **4**. Spiропираны **6a,b** были синтезированы по двухстадийной реакции (взаимодействие гидразина **2** с биссалициловым альдегидом и циклоконденсация промежуточного гидразона **5** с основанием Фишера (Схема 1)

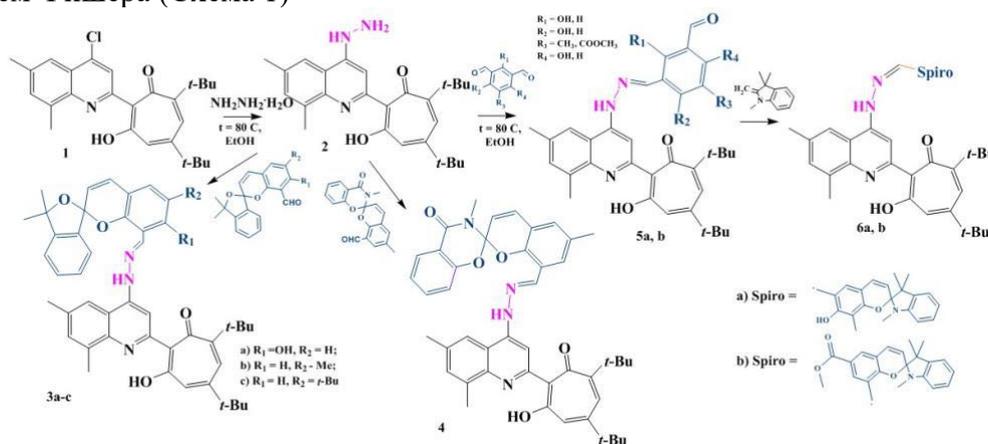


Схема 1. Синтез молекулярных диад на основе 1,3-трополона

Строение гидразина **2** и гидразонов **3-6** установлено методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Проведены фотохимические исследования полученных систем и установлено, какие из объектов подвергаются обратимым фотохимическим реакциям.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-10300, <https://rscf.ru/project/21-73-10300/>, в Южном федеральном университете.*

**Литература**

1. Минкин В.И. 2-(1,1-Диметил-1Н-бензо[е]индолин-2-ил)-5,6,7-трихлор-1,3-трополон, обладающий цитотоксической активностью по отношению к культуре клеток рака кожи A431 и рака легкого H1299 / Минкин В.И., Кит О.И., Саяпин Ю.А. [и др.] // Патент РФ № 2810581. Дата приоритета 08.11.2023
2. Gusakov E.A. Design, synthesis and biological evaluation of 2-quinolyl-1,3-tropolone derivatives as new anti-cancer agents / Gusakov E.A., Topchy J.A., Mazitova A.M. et al. // RSC Adv. 2021. Vol. 11. №. 8. P. 4555-4571.

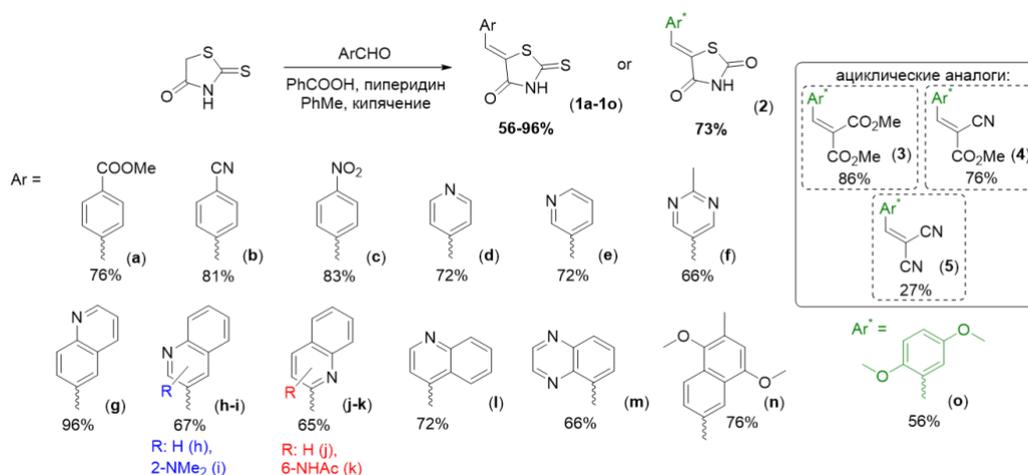
**Арилиден-роданины и их ациклические аналоги как новые селективные флуорогенные красители липидных капель живых клеток****Краснова С.А.<sup>1,2</sup>, Баранов М.С.<sup>1</sup>**

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова, Москва, Россия<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, Москва, РоссияE-mail: [svetlanakr2002@mail.ru](mailto:svetlanakr2002@mail.ru)

Флуоресцентная микроскопия – один из ключевых методов анализа в биологических исследованиях. Среди известных способов маркирования живых объектов в последнее время особой популярностью пользуются флуорогенные метки, которыми, например, могут выступать арилиден-имидазолы. Они не имеют собственной выраженной флуоресценции в свободном виде, но приобретают ее при взаимодействии с определенными клеточными органеллами. В рамках данной работы мы предложили новую группу родственных структур – арилиден-роданинов, способных проявлять флуоресценцию в липидных каплях (адипосомах) – органеллах, занимающих особое место в метаболизме в качестве источников энергии.

Арилиден-роданины (**1a–1o**), арилиден-глитазон (**2**) и их ациклические аналоги (**3–5**) синтезировали конденсацией Кнёвенагеля между различными ароматическими альдегидами и роданином, тиазолидиндионом, малоновым эфиром и нитрилом соответственно (Схема 1). Далее исследовали оптические свойства полученного ряда соединений. Максимумы поглощения для веществ (**1–5**) находятся в области 355–425 нм, а максимумы испускания – в области 405–618 нм. Заметная флуоресценция оказалась характерна только для соединений, содержащих два электронодонорных заместителя в арилиденовом фрагменте (**1k, 1n, 1o, 2**), а также для ациклических аналогов (**3–5**).

Схема 1. Синтез арилиден-азолонов (**1-2**) и их ациклических аналогов (**3-5**)

Для всех соединений с выраженным варьированием флуоресценции в различных средах изучили возможность окрашивания клеточных структур. Показано, что при инкубации клеток линии Hela Kyoto с красителями (**1o**) и (**5**) происходит появление в BFP-канале выраженной флуоресценции, ассоциированной с расположением липидных капель, детектируемых в клетках при их визуализации в проходящем свете.

Таким образом, мы обнаружили, что арилиден-роданин (**1o**) и его ациклический аналог (**5**) способны окрашивать адипосомы и могут применяться во флуоресцентной микроскопии в качестве флуорогенных меток для живых клеток.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10195).

## Синтез производных 1-(4-аминсульфонилбензил)-2-оксиндола и исследование их биологической активности

Крылов Н.С., Ефремов А.М., Салыкина М.А.

Студент 6 курса специалитета

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

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

Глаукома — это распространённое заболевание глаз, без своевременного лечения приводящее к слепоте. Основным маркером глаукомы является повышение внутриглазного давления (ВГД), возникающее вследствие нарушения оттока внутриглазной жидкости, что приводит повреждению зрительного нерва. Существует множество молекулярных мишеней ответственных за регуляцию ВГД, однако существующих препаратов для терапии глаукомы недостаточно ввиду возникающих при длительном применении толерантности или индивидуальной непереносимости. Поэтому разработка новых антиглаукомных препаратов является актуальной задачей. В настоящее время наиболее востребованными препаратами местного действия при терапии глаукомы являются комбинированные препараты, действующие на несколько мишеней, что способствует наилучшему снижению ВГД. Ранее в нашей лаборатории была получена серия соединений на основе оксиндольного скаффолда, причем соединение-лидер демонстрировало снижение ВГД вплоть до 5,6 мм. рт. ст. в опытах *in vivo* [1]. В данной работе нами был предложен метод создания мультитаргетного соединения с помощью введения в скаффолд соединения-лидера сульфонамидной группы, обеспечивающей аффинность продукта к карбоангидразам II, IV и IX, что позволит улучшить гипотензивный эффект соединения и обеспечит пролонгированность терапевтического эффекта.

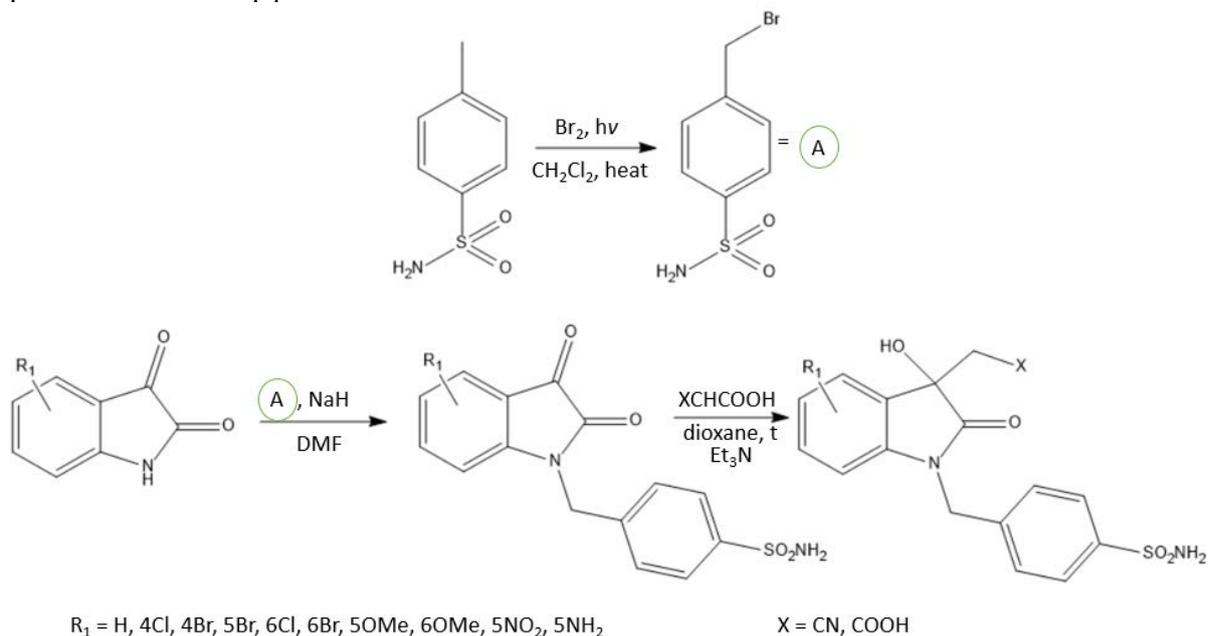


Схема 1. Синтез производных 1-(4-аминсульфонилбензил)-2-оксиндола  
Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-13-00228.

### Литература

1. Efremov A.M. et al. Microwave-Assisted Synthesis of 3-Hydroxy-2-oxindoles and Pilot Evaluation of Their Antiglaucomic Activity // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. Vol. 24, № 6. P. 5101.

## Изотиоцианатный подход к синтезу циклических тиосемикарбазонов с различным размером цикла

Кувакин А.С.<sup>1</sup>, Фесенко А.А.<sup>1,2</sup>, Шуталев А.Д.<sup>1</sup>

Инженер-исследователь

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: [a.s.kuvakin@ioc.ac.ru](mailto:a.s.kuvakin@ioc.ac.ru)

Создание новых общих подходов к редким классам гетероциклов является одним из важнейших направлений развития химии гетероциклических соединений. К таким классам принадлежат, в частности, гетероциклы, содержащие один или более тиосемикарбазоновых фрагментов. В настоящей работе мы описываем разработанный нами универсальный подход к синтезу широкого набора таких соединений с различным размером цикла на основе  $\beta$ -изотиоцианатокетонов.

Исходные  $\beta$ -изотиоцианатокетоны **1** были получены присоединением тиоциановой кислоты к разнообразным ациклическим и циклическим  $\alpha,\beta$ -непредельным кетонам **2** (Схема 1).

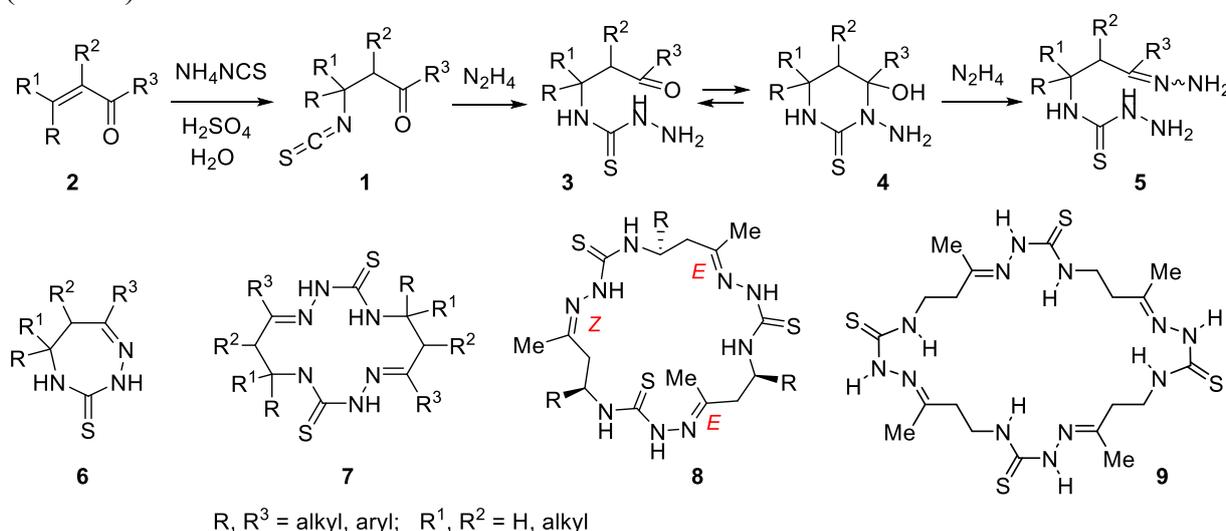


Схема 1. Синтез циклических тиосемикарбазонов **6-9** из  $\beta$ -изотиоцианатокетонов **1**.

При реакции изотиоцианатов **1** с 1 эквивалентом гидразин-гидрата были получены 1-амино-6-гидрокси-пиримидин-2-тионы **4**. Следует отметить, что в некоторых случаях синтезированные продукты представляли собой смеси пиримидинов **4** и их ациклических изомерных форм **3** с преобладанием первых. Действием избытка гидразин-гидрата на пиримидины **4** или на исходные изотиоцианаты **1** получены гидразоны 4-( $\gamma$ -оксоалкил)тиосемикарбазидов **5**.

Нами показано, что соединения **4** и **5** являются универсальными предшественниками различных циклических тиосемикарбазонов. Так, при обработке соединений **4** основаниями образуются 7-членные циклические тиосемикарбазоны, тетрагидро-1,2,4-триазепин-3-тионы **6**. В присутствии кислотных промоторов (TsOH, TFA, NH<sub>2</sub>OH·HCl, NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>OH, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·TsOH и т.д.) соединения **4** и **5**, в зависимости от их структуры и условий реакции, превращаются либо в 14-членные циклические бис-тиосемикарбазоны **7**, либо в 21-членные циклические трис-тиосемикарбазоны **8**, либо в 28-членные циклические тетракис-тиосемикарбазоны **9**, либо в смеси макроциклов **7+8** или **7+9**. Найдены оптимальные условия направленного и стереоселективного получения индивидуальных макроциклов с высокими выходами. На основании экспериментальных данных и квантово-химических вычислений методом DFT предложены наиболее вероятные пути макроциклизаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект 23-23-00324.



### Синтез $\alpha$ -тиоцианокарбонильных соединений

Кудриль О.А., Беспалов А.В.

Студент 2 курса магистратуры

КубГУ, Краснодар, Россия

E-mail: [olga.kudril@bk.ru](mailto:olga.kudril@bk.ru)

$\alpha$ -Тиоцианокарбонильные соединения являются полезными промежуточными соединениями в синтезе серосодержащих гетероциклов, таких как тиазолы [1, 2]. Роданирование ароматических и гетероароматических соединений является важной реакцией как в органическом синтезе, так и в производстве фармацевтических препаратов.

С другой стороны,  $\alpha$ -тиоцианокарбонильные фрагменты часто встречаются в биологически активных соединениях [3], натуральных продуктах и органических материалах.

Хорошо известно, что  $\alpha$ -роданокетоны являются реагентами, наделенными несколькими реакционноспособными центрами, которые могут выступать в качестве строительных блоков для многих важных химических и биомедицинских объектов [4]. Целью представленной работы было получение роданокарбонильных соединений для дальнейшего введения в реакции с различными нуклеофилами.

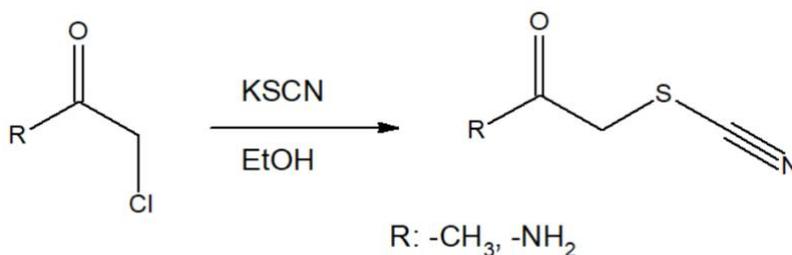


Схема 1.

В результате был получен ряд роданокарбонильных соединений, строение которых было подтверждено данными ИК, ЯМР  $^1H$  и ЯМР  $^{13}C$  спектроскопии. Наличие реакционноспособной тиоцианогруппы открывает возможность для дальнейшего получения тиазолов при взаимодействии с различными нуклеофилами.

#### Литература

- 1 Silva-Júnior, E.F. Design, synthesis, molecular docking and biological evaluation of thiophen-2-iminothiazolidine derivatives for use against *Trypanosoma cruzi* / E.F. Silva-Júnior, E.P.S. Silva, P.H.B. França, J.P.N. Silva, E.O. Barreto, et. al. – // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2016. - №16. – P. 0896 – 0968.
- 2 Aamer, S. Iminothiazoline-Sulfonamide Hybrids as Jack Bean Urease Inhibitors; Synthesis, Kinetic Mechanism and Computational Molecular Modeling / Aamer Saeed1, Shams-ul Mahmood, Muhammad Rafiq, Zaman Ashraf, Farukh Jabeen, Sung-Yum Seo. – // *Chem Biol Drug*. – 2016. - №87. – P. 434 – 443.
- 3 Lee, J. C. Efficient Preparations of  $\alpha$ -Azidoketones and  $\alpha$ -Thiocyanatoketones via  $\alpha$ -Sulfonyloxy Aryl Ketone Intermediates in Ionic Liquid / Jong Chan Lee, Jin Seo Lee // *Bull. Korean Chem.* – 2005. - №10. – pp. 1493.
- 4 Moustafa, A. 1-Phenyl-2-thiocyanatoethanone as Synthons in Heterocyclic Synthesis// Moustafa A. Gouda. // *Synthetic Communications*. – 2013. - №43. – P. 2547 – 2574.





**Синтез замещенных 5,6,7,8-тетрафтор-1*H*-бензо[*f*]индол-4,9-дионов на основе реакции 2,3,5,6,7,8-гексафтор-1,4-нафтохинона с метил 3-аминокротонатами**  
**Кудрявцева Е.Н., Лищицкий Б.В., Третьяков Е.В.**

*Аспирант, 3-й год обучения*

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,  
Москва, Россия*

*E-mail: kudryavtzeva.catya@gmail.com*

Перфторнафтохинон (**1**) является удобным исходным соединением для синтеза разнообразных фторсодержащих продуктов [1-4]. Это связано с высокой реакционной способностью атомов фтора в хиновом фрагменте. При этом в литературе отсутствуют примеры получения конденсированных гетероциклических систем на основе соединения **1**. В настоящей работе мы впервые показали возможность использования перфторнафтохинона **1** в синтезе гетероциклов.

Нами было исследовано взаимодействие хинона **1** с различными замещенными аминокротонатами **2** (Схема 1). Было показано, что взаимодействие **1** с **2** в метаноле при комнатной температуре приводит к продуктам замещения атома фтора **3**. При нагревании в уксусной кислоте соединения **3** подвергаются гетероциклизации с образованием целевых 5,6,7,8-тетрафтор-1*H*-бензо[*f*]индол-4,9-дионов **4**. С использованием разработанного двухстадийного метода был синтезирован широкий круг продуктов **4** с различными заместителями при кольцевом атоме азота.

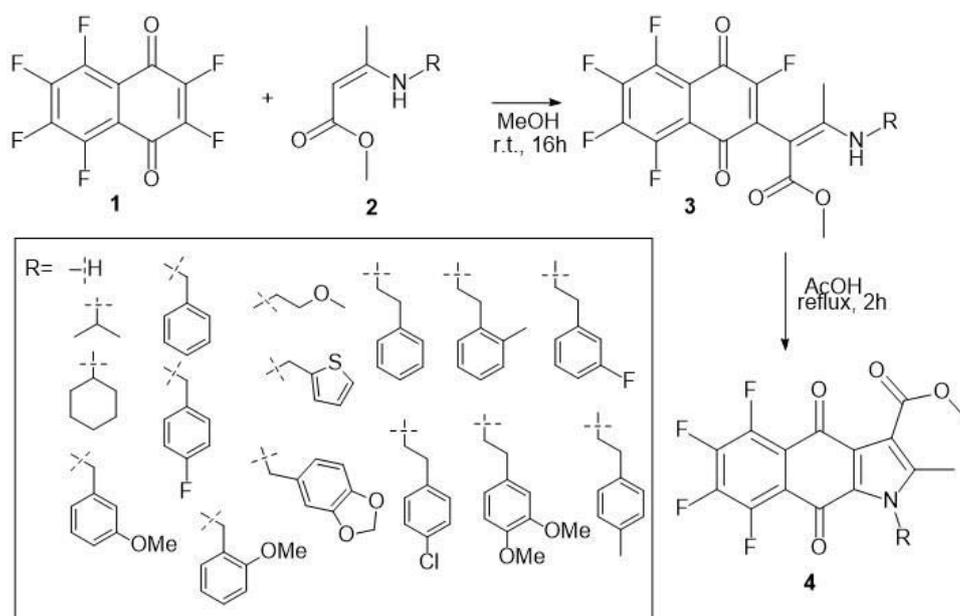


Схема 1. Получение замещенных 5,6,7,8-тетрафтор-1*H*-бензо[*f*]индол-4,9-дионов

### Литература

1. Politanskaya L.V. et al. Organofluorine chemistry: promising growth areas and challenges // Russ. Chem. Rev. 2019. Vol. 88. P. 425-569.
2. Goryunov L.I., Troshkova N.M., Nevinsky G.A., Shteingarts V.D. Synthesis of 2-aminopentafluoro-1,4-naphthoquinone derivatives // Russ. J. Org. Chem. 2009. Vol. 45. P. 835-841.
3. Zakharova O.A., Goryunov L.I., Troshkova N.M., Ovchinnikova L.P., Shteingarts V.D., Nevinsky G.A. Cytotoxicity of new *n*-butylamino and sulfur-containing derivatives of polyfluorinated 1,4-naphthoquinone // Eur. J. Med. Chem. 2010. Vol. 45. P. 270-274.
4. Zhivetyeva S.I., Tretyakov E.V., Bagryanskaya I.Yu. Synthesis of novel phosphonium betaines and bis-betaines derived from hexafluoro-1,4-naphthoquinone // J. Fluorine Chem. 2018. Vol. 206. P. 19-28.



**Синтез первого гетероциклического дихлоркарбонгидразона (Het–NH–N=CCl<sub>2</sub>)****Кузнецова А.Н.<sup>1,2</sup>, Леонов Н.Е.<sup>1</sup>, Кленов М.С.<sup>1</sup>**

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского, Москва, Россия<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [kuznetsovaan@my.msu.ru](mailto:kuznetsovaan@my.msu.ru)

Соединения, содержащие дигалогенкарбонгидразоновый фрагмент (Рис. 1), привлекают внимание исследователей вследствие их разнообразной реакционной способности [1,2]. Дополнительный интерес к этим веществам обусловлен широким спектром биологической активности, проявляемой как самими дигалогенкарбонгидразонами, так и продуктами их превращений [3]. В настоящей работе синтезирован первый представитель гетероциклических дихлоркарбонгидразонов.

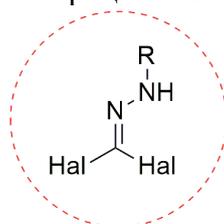
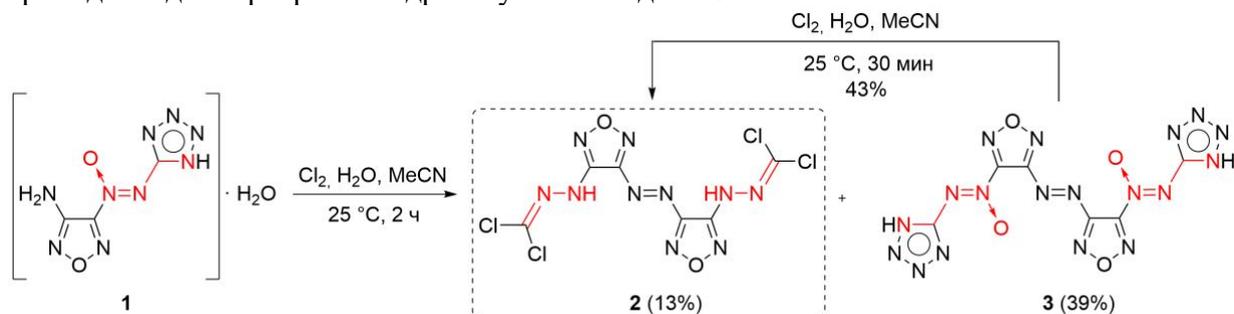
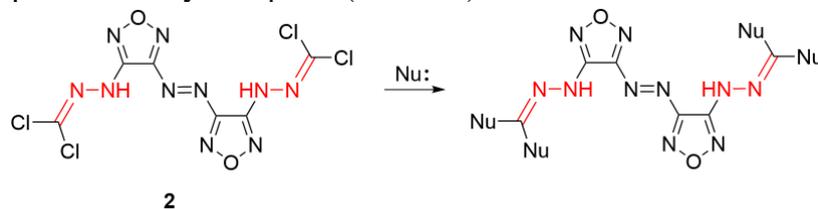


Рис. 1. Дигалогенкарбонгидразоновый фрагмент

В ходе исследования реакции окислительного сочетания аминфуразана **2** под действием избытка хлора в водном ацетонитриле помимо ожидаемого азофуразана **3** образуется неожиданный продукт – дихлоркарбонгидразон **2** (Схема 1). Мы провели дополнительные эксперименты и обнаружили, что хлорирование азофуразана **3** приводит к дихлоркарбонгидразону **2** с выходом 43%.

Схема 1. Окисление (1H-тетразол-5-ил-NNO-азокси)фуразана **1**

Полученный дихлоркарбонгидразон **2** может представлять интерес как исходное соединение для синтеза широкого круга производных благодаря легкости замещения атома хлора на различные нуклеофилы (Схема 2).

Схема 2. Синтетический потенциал дихлоркарбонгидразона **2****Литература**

1. Petrova T.D., Platonov V.E. Methods of Synthesis of Compounds with Halogenoimidoyl Groups // Russ. Chem. Rev., 1987. Vol. 56. № 12. P. 1125–1139.
2. Foti F., Grassi G., Risitano F. First synthesis of a bromonitrilimine. Direct formation of 3-bromopyrazole derivatives // Tetrahedron Lett., 1999. Vol. 40. № 13. P. 2605–2606.
3. Wratten S.J., Faulkner D.J. Minor carbonimidic dichlorides from the marine sponge pseudaxinyssa pitys // Tetrahedron Lett., 1978. Vol. 19. № 16. P. 1395–1398.



## Синтез карбоксибетаиновых производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена с бензильным линкером

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)

Каликсарен - это макроциклическая молекула, которая представляет третье поколение супрамолекулярных соединений. Бетаиновые поверхностно-активные вещества, содержащие как положительно, так и отрицательно заряженные гидрофильные головные группы в одной молекуле, привлекают все большее внимание научных исследователей. Являясь важным типом поверхностно-активных веществ (ПАВ), бетаины имеют гидрофильную головную группу, состоящую из четвертичной аммониевой группы и анионной группы, такой как карбоксилат, сульфонат, сульфат или фосфат. У ПАВ бетаинового типа отличительными свойствами являются: низкая токсичность, хорошая растворимость в воде, безопасность для кожи и глаз человека. Они имеют хорошие пенообразующие свойства и обладают высокой эффективностью в снижении поверхностного натяжения, что обеспечивает широкий спектр применений подобных молекул в повышении нефтеотдачи пластов, моющих средствах, косметике и текстильном производстве. В качестве синтетической макроциклической платформы для создания карбоксибетаиновых ПАВ можно использовать тиакаликс[4]арены, которые легко функционализируются.

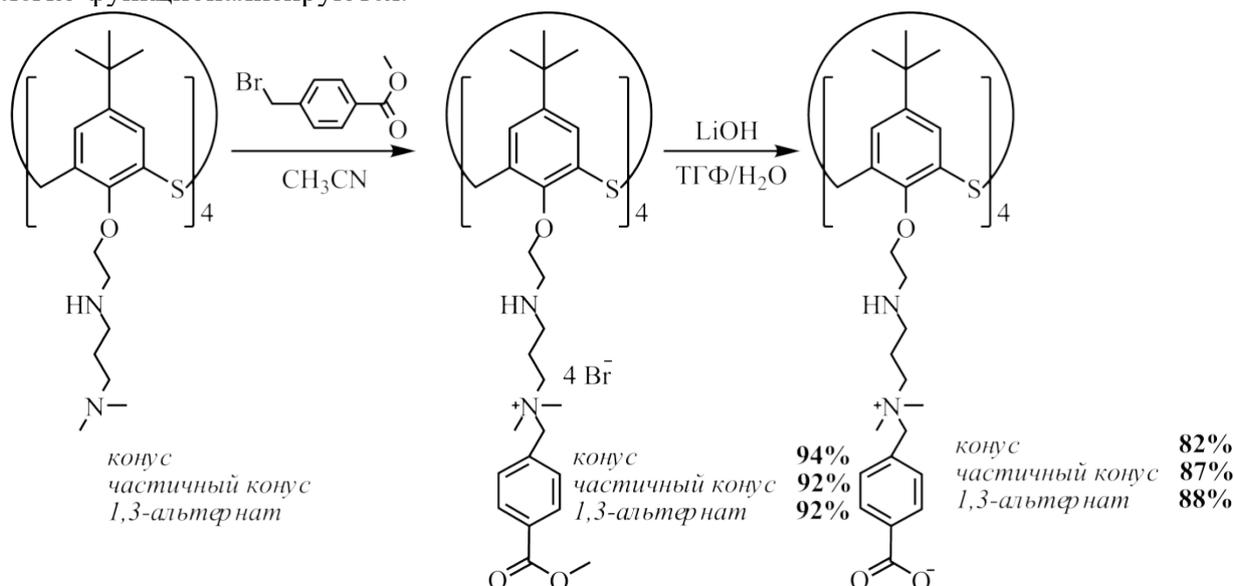


Схема 1. Синтез карбоксибетаиновых производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена с бензильным линкером.

В данной работе были синтезированы тетразамещенные производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, функционализированные по нижнему ободу макроцикла карбоксибетаиновыми фрагментами с бензильным линкером между аммонийной и карбоксилатной фрагментами в конфигурациях *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*. Структуры полученных макроциклов были охарактеризованы рядом физических методов: ЯМР и ИК-спектроскопией, масс спектрометрией, а состав был подтвержден данными элементного анализа. Стоит отметить, что введение бензильной группы в заместитель существенно влияет на такие свойства бетаинов, как критическая концентрация мицеллообразования, поверхностное натяжение, а также морфология агрегатов. Полученные макроциклы являются перспективными в применении их для солубилизации водонерастворимых лекарственных препаратов.



## Получение кремнийсодержащих акридиновых фотокатализаторов

Куприянец Л.О.<sup>1</sup>, Кособоков М.Д.<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 РАН имени Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

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

Фотохимические реакции привлекают огромный интерес исследователей по всему миру, поскольку протекают в мягких условиях при комнатной температуре в видимом свете и могут обеспечивать уникальные синтетические трансформации [1]. Большинство органических веществ не поглощает видимый свет, поэтому для их активации используются специальные окрашенные вещества - фотокатализаторы. Катализаторы на основе акридинового ядра способны декарбоксиллировать карбоновые кислоты при освещении фиолетовым светом с образованием алкильных радикалов, которые можно использовать в препаративных органических реакциях [2].

Заместители в цикле акридина значительно влияют на его фотохимические свойства. Так, введение кремнийорганических фрагментов в ядро акридина позволяет проводить фотореакции в более мягких условиях — при облучении синим светом (450 нм), по сравнению с известными акридиновыми катализаторами, которые работают на границе видимого и УФ излучения (<400 нм). Мы предполагаем, что атом кремния в 9-ом положении акридина может стабилизировать его возбужденное состояние, которое имеет ключевое значение для эффективности фотокатализатора.

В настоящей работе предложен метод получения ряда перспективных фотокатализаторов — кремнийсодержащих акридинов. Для введения кремнийорганического заместителя использовалось металлизирование бромакридина бутиллитием при низкой температуре с последующей обработкой триалкилсилитрифлатами.

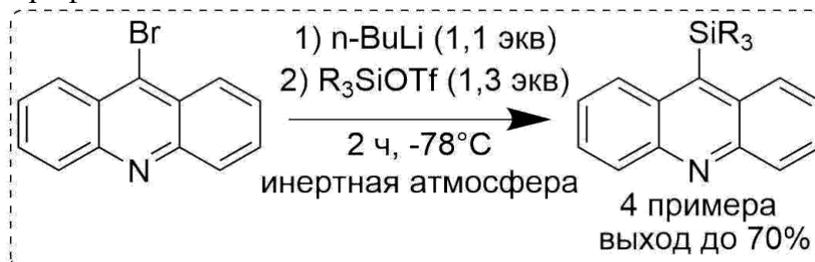


Схема 1. Общая схема получения кремнийсодержащих акридинов

### Литература

1. a) N. A. Romero, D. A. Nicewicz *Organic Photoredox Catalysis* // *Chem. Rev.* 2016, 116, 10075-10166, b) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan *Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis* // *Chem. Rev.* 2013, 113, 5322-5363.
2. a) H. T. Dang, G. C. Haug, V. T. Nguyen, N. T. H. Vuong, V. D. Nguyen, H. D. Arman, O. V. Larionov *Acridine Photocatalysis: Insights into the Mechanism and Development of a Dual Catalytic Direct Decarboxylative Conjugate Addition* // *ACS Catal.* 2020, 10, 11448-11457, b) V. T. Nguyen, G. C. Haug, V. D. Nguyen, N. T. H. Vuong, G. B. Karki, H. D. Arman, O. V. Larionov *Functional Group Divergence and the Structural Basis of Acridine Photocatalysis Revealed by Direct Decarboxysulfonylation* // *Chem. Sci.* 2022, 13, 4170-4179, c) M. O. Zubkov, M. D. Kosobokov, V. V. Levin, A. D. Dilman *Photocatalyzed Decarboxylative Thiolation of Carboxylic Acids Enabled by Fluorinated Disulfide* // *Org. Lett.* 2022, 24, 2354-2358.

## Флуоресцентные макроциклические лиганды

на основе 2,3-дифенил-6,7-диаминохиноксалина: синтез и сенсорные свойства

Курашов И.А.,<sup>1</sup> Харламова А.Д.,<sup>1</sup> Ермакова Е.В.,<sup>2</sup> Абель А.С.,<sup>1</sup>Аверин А.Д.,<sup>1,2</sup> Белецкая 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>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, 119991,  
Москва, Ленинский пр. 31к4E-mail: [igor.kurashov@chemistry.msu.ru](mailto:igor.kurashov@chemistry.msu.ru)

Создание чувствительных и селективных хемосенсоров и детекторов является актуальной задачей ввиду их применения для контроля и мониторинга содержания ионов и малых молекул в различных объектах. Аминопроизводные хиноксалина представляют перспективную платформу для создания оптических сенсоров, так как они обладают интенсивной флуоресценцией в растворе и в тонких пленках.

Цель данной работы заключается в разработке методики получения полиоксадиаза- и полиазамакроциклов на основе 6,7-диаминохиноксалина с использованием Pd-катализируемого аминирования (Схема 1) и исследовании влияния структуры макроциклов на их протолитические и сенсорные свойства.

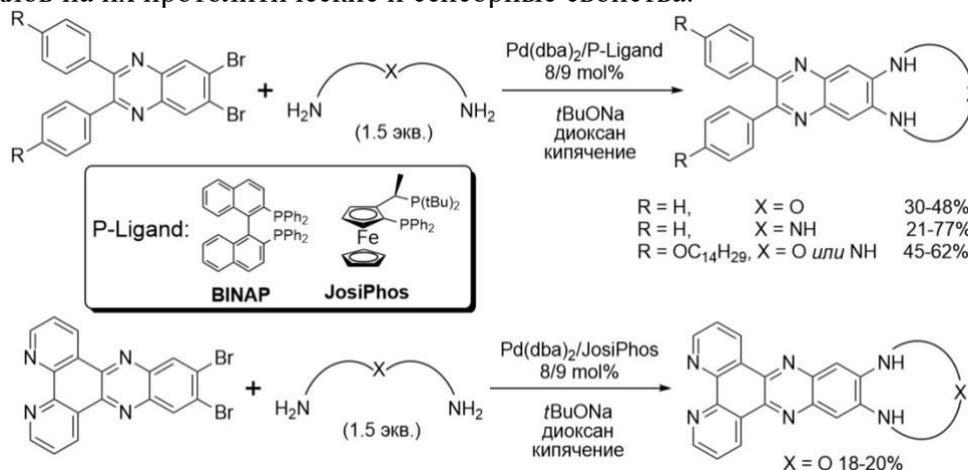


Схема 1. Pd-катализируемый синтез макроциклов на основе 6,7-диаминохиноксалина.

Показано, что синтез полиоксадиаза- и полиазамакроциклов требует использования разных каталитических систем. Так, полиоксадиазамакроциклы на основе 6,7-диамино-2,3-дифенилхиноксалина получены с хорошими выходами (30–48%) с использованием фосфинового лиганда BINAP, а полиазамакроциклы – с использованием лиганда JosiPhos (выходы 21–77%). Также в найденных условиях с выходами 45–62% была получена серия макроциклов, содержащих гидрофобные алкоксильные заместители (OC<sub>14</sub>H<sub>29</sub>), для создания на их основе тонких пленок по технологии Ленгмюра-Блоджетт. Введение в реакцию дибромдипиридофеназина для получения дитопных лигандов приводит к образованию целевых продуктов с низкими выходами (18–20%), что, по-видимому, обусловлено хелатирующей природой субстрата.

Свойства полученных соединений в растворе исследовались методами спектрофотометрии и спектрофлуориметрии. Полученные соединения обладают ярко выраженной люминесценцией в органических растворителях и водных средах. Изучение протонирования ряда макроциклов в водной среде показало, что константы протонирования и спектральный отклик значительно зависят от строения макроциклического рецепторного фрагмента. Изменения поглощения и эмиссии их водных растворов при различных значениях pH заметны невооруженным глазом, что позволяет рассматривать их в качестве биканальных pH-индикаторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-73-01159).



## Взаимодействие (гет)арилметилен-3*H*-фуран-2-онов с 1,4-дитиан-2,5-диолами

Куренкова Д.Х., Тарасов Д.О., Арзямова Е.М.

Студент, 3 курс бакалавриата

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

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

На данный момент активно развивается химия гетероциклических соединений. Особенно привлекательны спироциклические гетеросоединения, которые вызывают огромный интерес с синтетической точки зрения в химической науке за счет их преобладания в широком диапазоне фармакологически важных соединений [1-2]. В частности, серосодержащие гибридные гетероциклы, являющиеся структурными единицами многих биологически активных природных соединений.

Нами разработаны условия и изучено взаимодействие (гет)арилметилен-3*H*-фуран-2-онов (**1**) с 1,4-дитиан-2,5-диолами при комнатной температуре с использованием в качестве растворителя ацетонитрила. Конечными продуктами превращения являются 3-(3-арил-9-гидрокси-1-оксо-2-окса-7-тиаспиро[4.4]нон-3-ен-6-ил)-4*H*-хромен-4-оны (**2**).

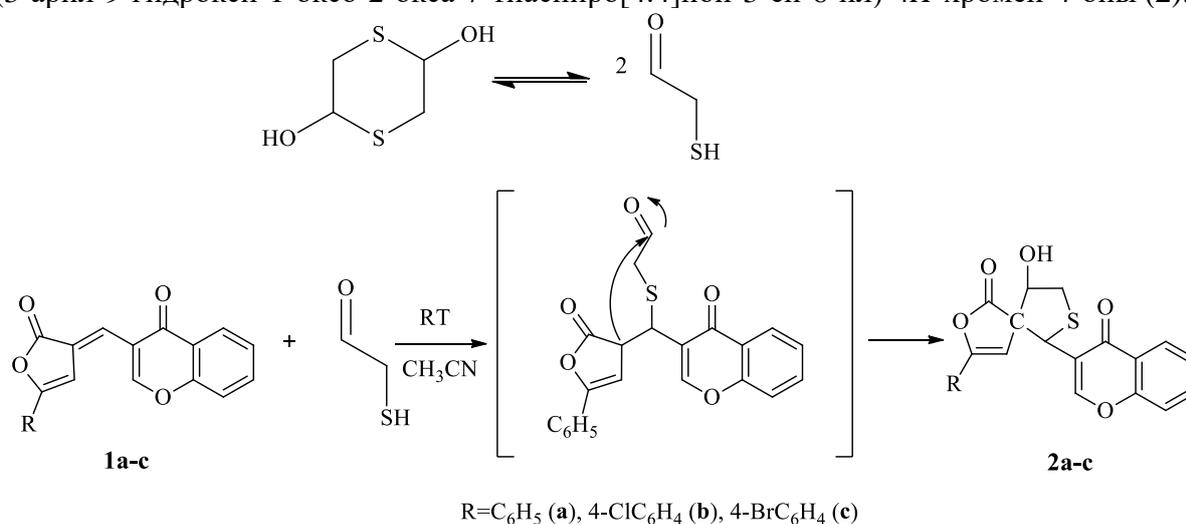


Схема 1. Синтез 3-(3-арил-9-гидрокси-1-оксо-2-окса-7-тиаспиро[4.4]нон-3-ен-6-ил)-4*H*-хромен-4-онов

Изучаемая реакция является реакцией каскадного типа и проходит в два этапа. Первоначально идет присоединение тио-Михаэля 2-меркаптоацетальдегида (генерированного *in situ* из 1,4-дитиан-2,5-диола) к (гет)арилметилен-3*H*-фуран-2-онам (**1**), через образование аниона. Затем проходит внутримолекулярная конденсация, которая приводит к построению пятичленного тетрагидротиофенового каркаса и получению конечных соединений **2а-с**.

Состав и строение серосодержащих гибридных гетероциклов (**2**) установлены на основании комплексных данных элементного анализа, ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, HSQC, HMBC спектроскопии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда содействия инноваций (договор № 18695ГУ/2023).

### Литература

- Zheng Y., Tice C. M., Singh S. B. The Use of Spirocyclic Scaffolds in Drug Discovery // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2014. Vol. 24. P. 3673 – 3682.
- Chauhan P., Mahajan S., Enders D. Organocatalytic carbon-sulfur bond-forming reactions // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 8807–8864.



**Палладий-катализируемые реакции арилирования производных 1,2,4-триазолов****Кутырев В.В., Черненко А.Ю., Астахов А.В., Чернышев В.М.**

Аспирант, 2 год обучения

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И.

Платова, Новочеркасск, Россия

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

Катализируемые палладием реакции С-Н арилирования и аминирования по Бухвальду-Хартвигу стали незаменимым инструментом для получения азотистых гетероароматических соединений в фармацевтической промышленности, агрохимии и материаловедении. Арилированные производные 1,2,4-триазолов активно исследуются в качестве противовирусных, противоопухолевых и др. препаратов, поэтому разработка методов селективного синтеза этих соединений является важной задачей. Основными проблемами арилирования 1,2,4-триазолов и amino-1,2,4-триазолов является лабильность азолиевого цикла в сильноосновных средах, низкая нуклеофильность аминогруппы и склонность к прочной координации к металлам, что затрудняет восстановление Pd<sup>II</sup> до Pd<sup>0</sup> и приводит к ингибированию каталитических систем.

В докладе обсуждаются новые подходы к селективному С-Н арилированию 1,2,4-триазолов и N-арилированию C-амино-1,2,4-триазолов с применением в качестве катализаторов комплексов палладия с N-гетероциклическими карбенами (Pd/NHC) и 1,1,2,2-тетрафенилэтан-1,2-диола (TPEDO) в качестве нового эффективного активатора каталитических систем. На основе разработанных каталитических систем предложены способы получения 5-арил-1,2,4-триазолов [1] и 3- и 5-(гет)ариламинопроизводных 1,2,4-триазола [2].

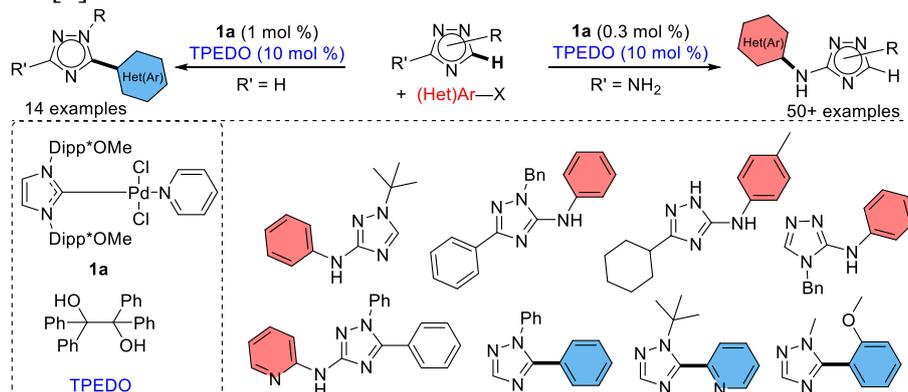


Рис. 1. Реакции арилирования 1,2,4-триазолов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, государственное задание FENN-2024-0002.

**Литература**

1. А.В. Астахов, А.Ю. Черненко, В.В. Кутырев, В.М. Чернышев // *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2024, том 73, № 4, рег. номер r04\_0437 (в печати)  
Astakhov A.V., Chernenko A.Y., Kutyrev V.V., Ranny G.S., Minyaev M.E., Chernyshev V.M., Ananikov V. P. // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2023, 10(1), p. 218-239.

## Новая методология синтеза пиримидо[5',4':3,4]пирроло[1,2-*e*]фенантридин-12,14(11Н,13Н)-дионов

Лаврентьев И.В., Астахов А.В., Шевченко М.А., Ткаченко Ю.Н., Пасюков Д.В., Чернышев В.М.

Аспирант, 3 год обучения

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им.

М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

E-mail: [lavr19981112@gmail.com](mailto:lavr19981112@gmail.com)

Активация видимым светом связи C-Cl в ароматических системах в отсутствие металла и фотокатализатора в литературе встречаются достаточно редко из-за высокого энергетического барьера активации связи C(sp<sup>2</sup>)-Cl (PhCl при ~97 ккал/моль)[1, 2].

В докладе обсуждается новая, автокаталитическая фотореакция активации связей C-галоген (галоген = Cl, Br, I)/C-H, протекающая под действием видимого света в отсутствие переходных металлов и сторонних фотокатализаторов и приводящая к образованию новой связи C-C между пространственно сближенными бензольными ядрами.

Облучение 5,6-диарил-1Н-пирроло[3,4-*d*]пиримидин-2,4-дионов (**2**) солнечным светом или светом с длиной волны 395 нм при комнатной температуре приводит к образованию пиримидо[5',4':3,4]пирроло[1,2-*e*]фенантридин-12,14(11Н,13Н)-дионов (**1**) с высокими выходами (Рис. 1). На основе найденной реакции разработан новый метод синтеза соединений **1** с выходами 71-92%[3]. Показано, что соединения **1** представляют интерес в качестве потенциальных фотокатализаторов для различных реакций с участием арилгалогенидов.

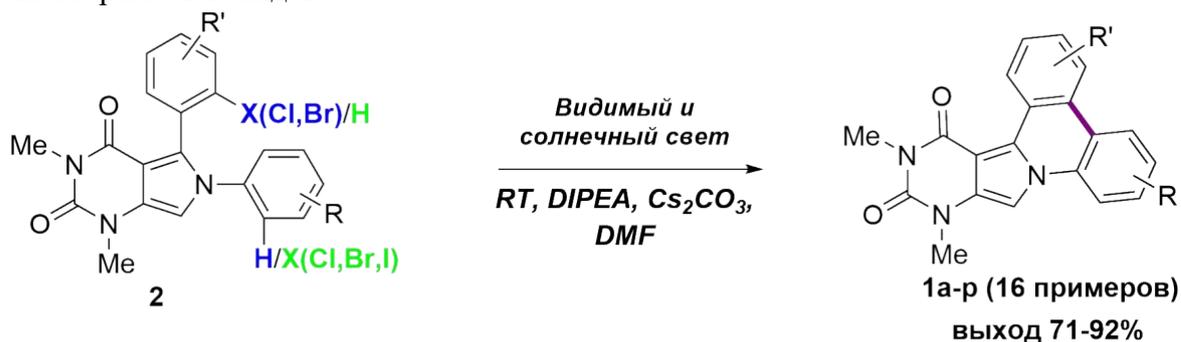


Рис. 1. Синтез пиримидо[5',4':3,4]пирроло[1,2-*e*]фенантридин-12,14(11Н,13Н)-дионов (**1**).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, государственное задание FENN-2024-0002.

### Литература

1. M. Cybularczyk-Cecotka, J. Szczepanik and M. Giedyk. // *Nat. Catal.*, 2020, 3, 872
2. J. Xu, J. Cao, X. Wu, H. Wang, X. Yang, X. Tang, R. W. Toh, R. Zhou, E. K. L. Yeow and J. Wu, J. // *Am. Chem. Soc.*, 2021, 143, 13266.
3. A. V. Astakhov, Y. N. Tkachenko, I. V. Lavrentev, D. V. Pasyukov, M. A. Shevchenko and V. M. Chernyshev // *Mendeleev Commun.*, 2024, in press.



**Синтез и оценка антипролиферативной активности аннелированных по кольцу А оксазольных производных стероидов эстранового ряда**  
**Ларин К.А.<sup>1,2</sup>, Щербаков А.М.<sup>3</sup>, Волкова Ю.А.<sup>1</sup>, Заварзин И.В.<sup>1</sup>**

Студент, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук,  
Лаборатория Химии Стероидных Соединений, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>3</sup>ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России, Москва, Россия

E-mail: [kir.lar2001@gmail.com](mailto:kir.lar2001@gmail.com)

Несмотря на неоспоримый успех химиотерапии в борьбе с онкологическими заболеваниями, актуальные препараты зачастую оказываются малоэффективными против резистивных форм рака, доля которых неуклонно возрастает [1]. Это создаёт запрос на поиск новых молекул, обладающих противоопухолевой активностью. Одним из перспективных путей разработки последних, является направленная модификация каркасов нативных гормонов гетероциклическими фрагментами [2].

Нами впервые с использованием методологии реакции Вильгеродта-Киндлера [3,4] была получена и охарактеризована серия аннелированных по кольцу А оксазольных производных стероидов эстранового ряда. Показано, что 2-аминоэстрон вступает в реакцию с 2-хлорацетамидами и их *P*-аналогами в основных условиях в присутствии молекулярной серы с образованием целевых соединений, модифицированных по 2-му положению различными функциональными заместителями (Схема 1). Синтезирована представительная серия оксазольных производных, оценка антипролиферативной активности которых, позволила выявить соединения лидеры обладающие активностью на микромолярном уровне в отношении клеток гормонально-зависимых форм рака молочной железы.

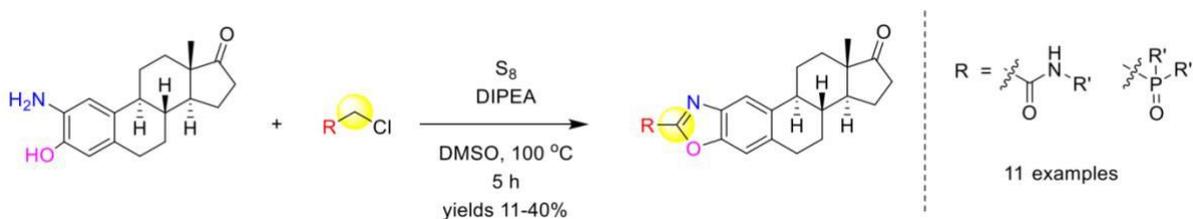


Схема 1. Синтез эстранов аннелированных оксазольным кольцом

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-13-00161.

### Литература

1. Caitriona H., Sandra V. S., Daniel B. L., Patrick G. J. Cancer drug resistance: an evolving paradigm // Nat. Rev. Cancer. 2013. Vol. 13. P. 714-726.
2. Salvador J. A., Carvalho J. F., Neves M. A., Silvestre S. M., Leitão A. J., Silva M. M., Sá e Melo M. L. Anticancer steroids: linking natural and semi-synthetic compounds // Nat. Prod. Rep. 2013. Vol. 30(2). P. 324-74.
3. Mikhail K., Andrey K., Alexander K., Konstantin L., Igor Z., Yulia V. Synthesis of Phosphoryl Thioamides via Three-Component Reaction of Phosphinic Chlorides with Amines and Sulfur // Adv. Synth. Catal. 2019. Vol. 361. P. 2904-2915.
4. Tatyana T., Konstantin L., Igor Z., Yulia V. Synthesis of Dibenzo[*d,f*][1,3]Diazepines via Elemental Sulfur-Mediated Cyclocondensation of 2,2'-Biphenyldiamines with 2-Chloroacetic Acid Derivatives // J. Org. Chem. 2019. Vol. 84(24). P. 15817-15826.





## Получение функциональных производных природных хлоринов с оксиаминами

Лашина Е.А., Асилова Н.Ю., Зубин Е.М., Островерхов П.В.

Студент 4 курса бакалавриата

МИРЭА-Российский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: [faiflove18@mail.ru](mailto:faiflove18@mail.ru)

На данный момент мы являемся свидетелями нескольких технологических достижений в области онкологии. Комбинированная терапия дала наиболее эффективные результаты. Ее превосходное воздействие на множество путей развития рака.

В данной работе использовали сочетание фотодинамической и химиотерапий. В качестве белка мишени был выбран ODC. Его чрезмерное накопление приводит к канцерогенезу вследствие увеличения числа природных полиаминов. Присоединение порфирина к выбранному нами лиганду, 1-аминоокси-3-пропанамин, усиливали действие цитотоксического агента на ODC.

В первую очередь нами были получены результаты компьютерного моделирования, в ходе которых мы получили принципиальную возможность связывания полученного конъюгата с активным центром белка (рис.1А). Нами также были получены спектры поглощения, в ходе которого наблюдали батохромный сдвиг (от 700нм до 705нм), что доказывает эффективность применения субстанции (рис.1Б).

Планы на развитие работы:

1) синтез различных модификаций лиганда для введение доп. функциональных групп;

2) изучение механизма гидролиза N-(3-аминопропилокси)пурпуринамида при pH=7,35-7,45 и pH=8,5-9,0 иммуноферментным анализом.

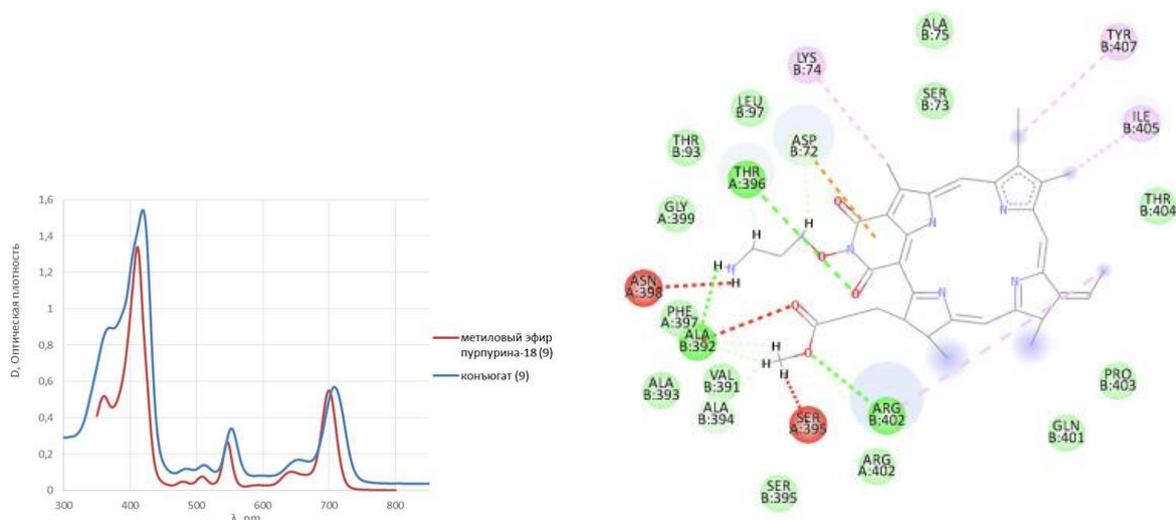


Рис. 1. Результаты исследования А) Спектры поглощения N-(3-аминопропилокси)пурпуринамида и метилового эфира пурпурина-18; Б) Моделирование взаимодействия N-(3-аминопропилокси)-пурпуринамида на поверхности активного центра ODC.

**Получение азаинопиридо[3,4-*b*]индолов из индолохинолизидинов***Левицкая Д.Д., Селютина А.Е., Новиков А.П., Куликова Л.Н.**Студент, 1 курса магистратуры**Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия**E-mail: [drlevi@rambler.ru](mailto:drlevi@rambler.ru)*

Тетрациклические индолохинолизидины являются производными  $\beta$ -карболинов и известны тем, что обладают целым рядом биологических свойства, включая противомикробную и антибактериальную активность. Также существует ряд исследований, доказывающих, что некоторые производные индолохинолизидинов являются индукторами апоптоза и блокаторами клеточного роста [1].

Исходные индолохинолизидины **1** были получены по уже известной методике с использованием электронодефицитных алкинов [2]. Механизм реакции состоит из двух стадий – присоединение по Михаэлю, иминиевой активации и циклизации по Пикте-Шпенглеру в условиях кислого катализа.

Предполагалось, что взаимодействие индолохинолизидинов с активированными алкинами будет начинаться с присоединения по Михаэлю азота тетрагидропиридинового фрагмента с дальнейшим расщеплением связи C-N и образованием соответствующих диазонинов **2**. Однако по данным РСА происходит [2+2] циклоприсоединение с дальнейшим преобразованием в азаинопиридо[3,4-*b*]индолы **3**. Реакция проходит исключительно в условиях микроволновой активации при 180-200°C в ацетонитриле. Также стоит отметить, что при наличии заместителя R1 в исходных индолохинолизидинах продуктов взаимодействия с активированными алкинами нам выделить не удалось.

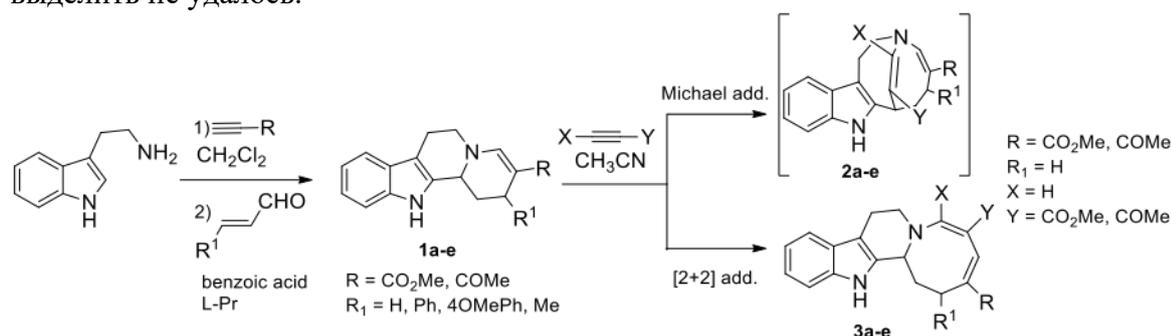


Схема 1. Синтез исходных индолохинолизидинов и их взаимодействие с активированными алкинами с образованием азаинопиридо[3,4-*b*]индолов

**Литература**

1. Wehner F., Nören-Müller A., Müller O., Reis-Corrêa I., Jr. Giannis A. and Waldmann H. Indoloquinolizidine Derivatives as Novel and Potent Apoptosis Inducers and Cell-Cycle Blockers. ChemBioChem. 2008. Vol. 9. P. 401-405.
2. Wu, X., Dai, X., Fang, H., Nie, L., Chen, J., Cao, W. and Zhao, G. One-Pot Three-Component Syntheses of Indoloquinolizidine Derivatives Using an Organocatalytic Michael Addition and Subsequent Pictet–Spengler Cyclization // Chem. Eur. J. 2011. Vol. 17. P. 10510-10514.



## Синтез и биологическая активность кремнийорганических производных щавелевой кислоты

Лифинцева А.А., Коловертнова Е.А., Калистратова А.В.

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: [nlifintseva1406@gmail.com](mailto:nlifintseva1406@gmail.com)

Амидоэфиры щавелевой кислоты обладают широким спектром биологической активности. В частности, алкиловые эфиры 2-гидроксиэтилоксиминовой кислоты **2**, являющиеся аналогом регулятора роста растений оксикарбама **1** (рис.1), проявляют выраженную антистрессовую активность [1]. Для изучения связи между структурой соединений и активностью, а также расширения линейки веществ с потенциальной рострегуляторной активностью сделан акцент на модификации концевой гидроксильной группы.

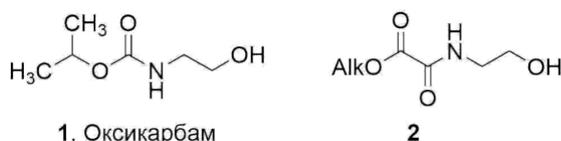


Рис.1. Структурные формулы оксикарбама **1** и его производных **2**

В качестве агента для гидрофобизации ОН-группы выбрали гексаметилдисилазан, поскольку кремнийорганические соединения также проявляют рострегуляторную активность. Для сравнения рострегуляторной и мембранотропной активности соединений со свободной и модифицированной гидроксильной группой была предложена методика получения силилированных производных (схема 1).

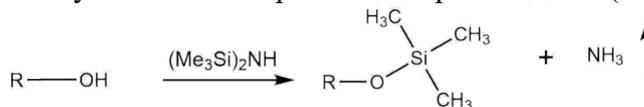


Схема 1. Синтез кремнийорганических производных оксикарбама и щавелевой кислоты

В результате были получены соединения, включающие карбаматный и оксалоацетатный каркасы (рис.2).

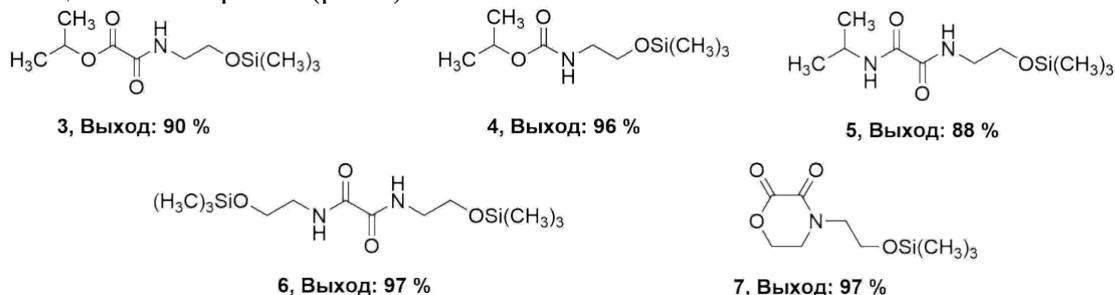


Рис.2. Структурные формулы полученных соединений

Среди синтезированных соединений устойчивыми к гидролитическому разложению оказались производные **3** и **4**. Наибольший отрицательный мембранотропный эффект наблюдался у О-изопропил-N-этокси-(О'-триметилсилил)карбамата **3**, наиболее выраженным мембраностабилизирующим эффектом обладал О-изопропил-N-этокси-(О'-триметилсилил)оксамат **4**.

Автор выражает благодарность руководителю Оценкову М.С. Отдельная благодарность Быстровой Н.А. за проведение биологических испытаний на растениях. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-73-10076.

### Литература

1. Пат. RU2804141C2, МПК С07С 227/04, С07С 211/03. N-2-гидроксиэтил-О-алкилоксаматы, обладающие рострегуляторной активностью / Быстрова Н.А., Иванова М.С., Калистратова А.В., Коваленко Л.В. – Заявл. 14.12.2021, опублик. 26.09.2023.





## Новые гетероциклические производные управляемого светом местного анестетика этеркаина с улучшенной водорастворимостью

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, 1 курс магистратуры

<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 имеют широкое применение в различных областях медицины, однако при этом они обладают рядом побочных эффектов различной тяжести, для уменьшения которых применяют различные подходы, одним из которых является фотофармакология. Терапевтический эффект препаратов, созданных на основе данного подхода, можно регулировать при помощи света с различной длиной волны. Одним из перспективных управляемых светом местных анестетиков является этеркаин, показавшим свою эффективность в ходе исследований *in vivo* на модели поверхностной анестезии [1]. Одним из недостатков этеркаина является его ограниченная растворимость в воде, что приводит к необходимости использования мицеллярных форм доставки [2]. Возможным путём улучшения водорастворимости этеркаина является биоизостерная замена одного из фенильных колец азобензола на гетероцикл.

Целью данной работы было получение производных этеркаина с улучшенной водорастворимостью, содержащих фрагменты тиазола и 5-метилтиазола. Синтез проводился путём диазотирования соответствующих аминотиазолов и азосочетания с фенолом с последующим алкилированием гидрохлоридом *N*-(2-хлорэтил)-морфолина. На конечном этапе получали гидрохлориды соответствующих соединений. Конечные и промежуточные соединения были охарактеризованы методами <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии.

Полученные соединения обладают выраженной биологической активностью на модели поверхностной анестезии *in vivo*. Местноанестетический эффект производного с метилтиазолом сопоставим с эффектом от исходного гидрохлорида этеркаина и в 1.5 раза превышает эффект от производного с незамещенным гетероциклом (Табл. 1).

Таблица 1. Результаты исследования местноанестетической активности гетероциклических производных этеркаина *in vivo*

Исследуемое вещество	Индекс Ренье (min – 13, max – 1300)	
	Без УФ	УФ (λ = 365 нм)
Гидрохлорид этеркаина (1% раствор в 4% Kolliphor® ELP)	644±30 (n=8)	32±16 (n=8)
Гидрохлорид <i>N</i> -(2-(4-(тиазол-2-илдиазенил)фенокси)этил)морфолина (1% раствор в 4% Kolliphor® ELP)	342±21 (n=4)	25±2 (n=4)
Гидрохлорид <i>N</i> -(2-(4-(5-метилтиазол-2-илдиазенил)фенокси)этил)морфолина (1% раствор в 4% Kolliphor® ELP)	528±22 (n=4)	42±4 (n=4)

В ходе работы были впервые получены тиазольное и 5-метилтиазольное производные этеркаина, а также проведены исследования их биологической активности *in vivo*. На основе полученных результатов можно судить об актуальности получения новых гетероциклических производных этеркаина.

### Литература

- 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
- Noev, A. *et al.* Development of a Dosage form for a Photoswitchable Local Anesthetic Ethercaine // Pharmaceuticals. – 2023. – Т. 16. – №. 10. – С. 1398



## Синтез диаминофосфин оксидов на базе ацетиленового ангидрида

Лобова А.М.<sup>1</sup>, Егорова А.В.<sup>1,2</sup>, Егоров Д.М.<sup>1</sup>

Магистр, 2 курс

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский федеральный исследовательский центр (ФИЦ РАН),

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [anlbv9500@mail.ru](mailto:anlbv9500@mail.ru)

Дихлорангидрид (ДХА) фенилацетиленфосфоновой кислоты обладает высокой реакционной способностью и на его базе получен ряд производных, которые могут быть перспективны в исследовании противораковой активности. Было установлено, что взаимодействие ДХА с гетероциклическими аминами протекает селективно в условиях реакции Тодда-Атертона при пониженной температуре с использованием системы  $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ .

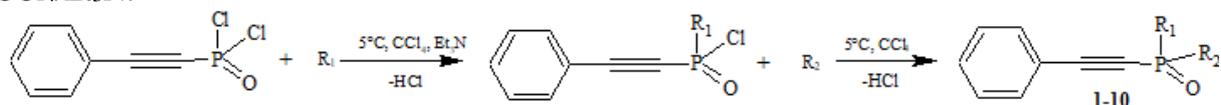


Схема 1. Синтез (*E*)-(2-хлоро-2-фенилэтинил)(диамин)фосфин оксидов

Таблица 1. Тип заместителя  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$

№	$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	№	$\text{R}_1$	$\text{R}_2$
1			6		
2			7		
3			8		
4			9		
5			10		

Строение полученных соединений установлено на основании анализа данных ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , а также рентгеноструктурным анализом.

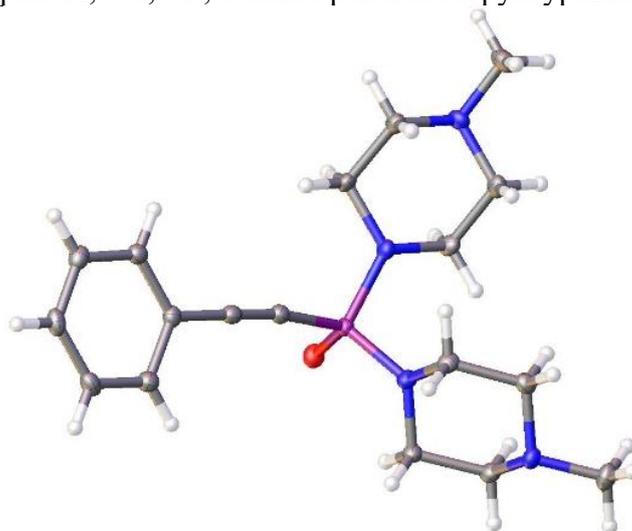


Рис.1 Молекулярная структура (*E*)-(2-хлоро-2-фенилэтинил)(диметилпиперазин)фосфин оксидов

### Литература

1. Egorova, A.V., Egorov D.M., Sonin N.O. // Russ. J. Gen. Chem. 2022,92, 2191–2196.



## Подбор оптимальной стратегии получения (N<sup>6</sup>-(аллилоксикарбонил)-аденин-9-ил)-уксусной кислоты

Лузянин Т.А., Шитова А.А.

Студент, 2 курс магистратуры

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, кафедра биотехнологии и промышленной фармации, Москва, Россия

E-mail: [timmluzy93@gmail.com](mailto:timmluzy93@gmail.com)

Пептидо-нуклеиновые кислоты (ПНК) представляют собой миметики природных нуклеиновых кислот. Важнейшим синтоном мономеров ПНК является карбоксиметилированное производное нуклеинового основания [1]. При его конденсации со вторичным амином псевдопептидного остова образуется полностью защищенный мономер ПНК. Ключевое условие реакции конденсации заключается в наличии защиты на экзоциклической аминогруппе нуклеинового основания. Введение защитной группы в N<sup>6</sup>-положение аденина представляет собой сложную синтетическую задачу из-за низкой нуклеофильности этого реакционного центра [2]. Цель нашей работы заключается в подборе оптимальной стратегии получения карбоксиметилированного производного аденина с аллилоксикарбонильной (Alloc) защитной группой в N<sup>6</sup>-положении.

Синтез осуществляли в три этапа. На первом этапе проводили алкилирование аденина в N<sup>9</sup>-положение *трет*-бутиловым эфиром бромуксусной кислоты по известной методике [3]. Далее вводили Alloc-защитную группу в N<sup>6</sup>-положение аденина различными способами. Действие широко применяемого аллилхлорформиата (AllocCl) привело к получению трудноразделимой смеси. Таким образом, нами были подобраны альтернативные пути введения защитной группы, включая действие 1,1'-карбонилдиимидазол (CDI) в присутствии аллилового спирта, N-аллилоксикарбонил-имидазола (AllocIm) и аллил 1-бензотриазолил карбоната (AllocOBt). Наиболее эффективным реагентом оказался AllocOBt, позволяющий выделить целевой эфир **3** с выходом 70 %. Последующее удаление защиты карбоксильной группы приводило к целевой (N<sup>6</sup>-(аллилоксикарбонил)-аденин-9-ил)-уксусной кислоте **4**.

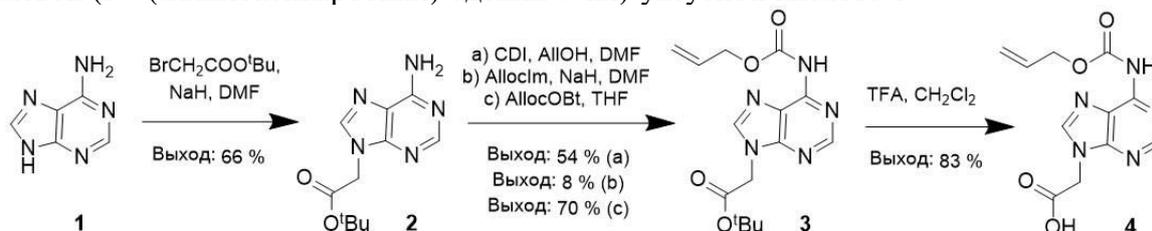


Схема 1. Синтез (N<sup>6</sup>-(аллилоксикарбонил)-аденин-9-ил)-уксусной кислоты

Также, будут приведены результаты реакции конденсации карбоксиметилированного производного аденина **4** с псевдопептидными остовами различного строения.

### Литература

1. Dueholm K.-L. et al. Synthesis of peptide nucleic acid monomers containing the four natural nucleobases: thymine, cytosine, adenine, and guanine and their oligomerization // The Jour. of Org. Chem. 1994. Vol. 59. №. 19. P. 5767-5773.
2. Pothukanuri S., et al. Expanding the scope and orthogonality of PNA synthesis // Jour. of Org. Chem. 2008. Vol. 18. P. 3141-3148.
3. Finn P.-J. et al. Synthesis and properties of DNA-PNA chimeric oligomers // Nucleic acids res. 1996. Vol. 24. №. 17. P. 3357-3363.





## Фоторедокс активация производных $\alpha$ -фторалкильных спиртов

Луньков С.С.<sup>1,2</sup>, Земцов А.А.<sup>2</sup>, Дильман А.Д.<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 РАН  
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

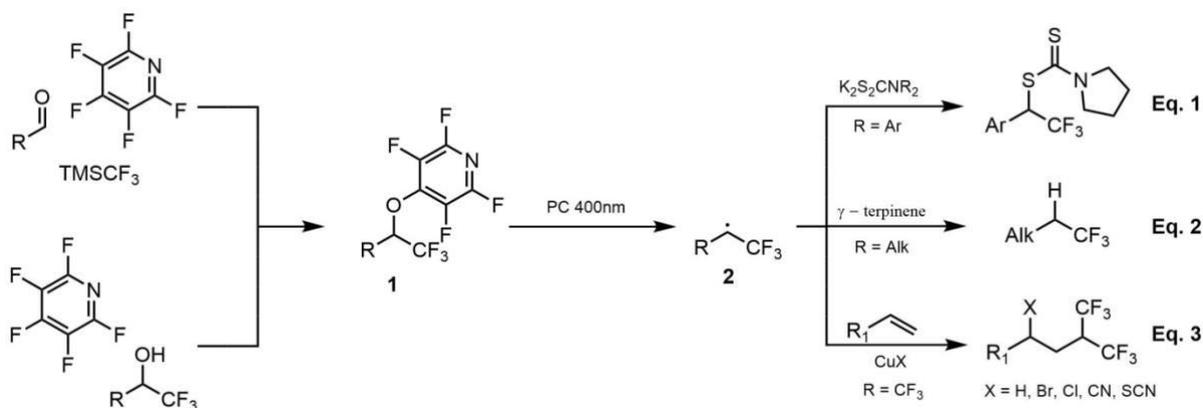
E-mail: [sergei.lunkov@chemistry.msu.ru](mailto:sergei.lunkov@chemistry.msu.ru)

Соединения, содержащие фторированные фрагменты, представляют высокую ценность для медицинской химии, поскольку нередко обладают лучшими фармакологическими характеристиками по сравнению с нефторированными аналогами. В частности, в современных лекарствах довольно часто встречаются трифторметильные группы, введение которых возможно с использованием фторсодержащих строительных блоков.

В нашей группе была обнаружена возможность генерации трифторметилзамещенных радикалов **2** из синтетически легкодоступных производных 2,2,2-трифторэтанолов **1**, активированных тетрафторпиридиновым остатком ( $R = Ar$ ; PC = фотокатализатор, Eq 1). Образующиеся радикалы **2** оказались способны вступать в реакции с солями дитиокарбаматов в присутствии солей меди (I) с образованием дитиокарбаматов **3**. На нескольких примерах нами была показана возможность легкой трансформации соединений **3** в соответствующие бензилтиолы, синтез которых не описан в литературе. Участие свободных радикалов **2** в ходе реакции было подтверждено их перехватом на спиновую ловушку и наблюдением ЭПР сигнала, образовавшегося нитроксильного радикала [1].

Было также показано, что радикалы **2** могут отрывать атом водорода от  $\gamma$ -терпинена с образованием трифторалканов **4** (Eq 2,  $R = Alk$ ). Этот процесс может рассматриваться как альтернатива реакции Бартона-МакКомби, протекающая без использования токсичных соединений триалкилолова [2].

Следующим шагом стали исследования, посвященные присоединению радикала **2** ( $R = CF_3$ ) к алкенам, и последующей функционализации образовавшегося вторичного радикала. В оптимальных условиях был получен ряд  $\beta$ -функционализированных гексафторизопропильных бромидов, хлоридов, цианидов и тиоцианатов. Реакция протекает в присутствии солей меди (I) и источника соответствующего иона. При проведении реакции в присутствии стехиометрического восстановителя был получен ряд гексафторизопропилалканов (Eq 3).



### Литература

1. A. A. Zemtsov, S. S. Lunkov, V. V. Levin, A. D. Dilman, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 6, 1007.
2. S. S. Lunkov, A. A. Zemtsov, V. V. Levin, A. D. Dilman, *Mendeleev Commun.* **2023**, 33, 387.



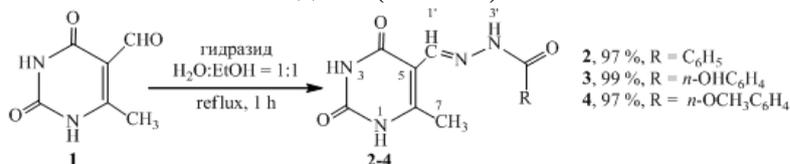
**Взаимодействие 6-метил-5-формилурацила с гидразидами карбоновых кислот****Лутова А.Р.<sup>1</sup>, Черникова И.Б.<sup>2</sup>, Лобов А.Н.<sup>2</sup>**

Студент, 2 курса магистратуры

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия<sup>2</sup>Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, РоссияE-mail: [azalia.lutova@ya.ru](mailto:azalia.lutova@ya.ru)

В последние года ведутся обширные исследования по синтезу гибридных гетероциклических структур, обладающих потенциальной биологической активностью. При синтезе подобных соединений ученые зачастую используют объекты, которые уже обладают доказанной фармакологической активностью. Так, например, 6-метилурацил усиливает рост и размножение клеток, улучшая регенерацию в повреждённых тканях, ускоряет заживление ран, язв, ожогов [1]. С другой стороны, гидразиды карбоновых кислот обладают координационно-химическими свойствами, а их производные используются в различных отраслях техники, медицины и сельского хозяйства [2]. В связи с этим, был осуществлен синтез гидразонов с фрагментом 6-метилурацила.

Выбранный нами метод для синтеза отличается простотой проведения эксперимента и высокими выходами чистых продуктов (91-99 %). При использовании гидразидов бензойной, 4-гидроксibenзойной и анисовой кислот реакция протекала гладко, приводя к ацилгидразонам **2-4** с высокими выходами (схема 2).

Схема 1. Синтез гидразонов **2-4**

Структура соединений **2-4** установлена по данным <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>15</sup>N ЯМР спектров с использованием двумерных корреляционных {<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C} и {<sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N} HSQC, HMBC и {<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H} NOESY с привлечением {<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C} LR-HSQMBC для оценки дальних протон-углеродных констант [3]. В исследованиях последних лет активно изучается Z/E изомеризация -C=N- двойной связи в ароматических ацилгидразонах. В нашем случае для соединения **2** была установлена более предпочтительная E-конфигурация двойной связи C(1')=N(2') на основании NOESY кросс-пиков между H(1') и H(3'), а s-трансoidная конфигурация N(2')-N(3') связи подтверждается *cis*-значениями <sup>3</sup>J<sub>HC</sub> 3.7 ÷ 4.0 Гц между H(3') и C(1'). Значения экспериментальных углерод-протонных констант <sup>3</sup>J<sub>HC</sub> полученных по данным спектров LR-HSQMBC и отнесения их к *cis* или *trans* величинам находятся в прямом соответствии с данными расчетов вклада контактного взаимодействия Ферми в константы ядерных спин-спиновых взаимодействий в приближении V3LYP/6-311++G(d,p)u+1s.

Таким образом, синтезирован ряд гидразонов с высокими выходами на основе 6-метил-5-формилурацила, с целью расширения библиотеки соединений пиримидиновых оснований и дальнейшего изучения биологической активности полученных гидразонов. Для соединения **2** установлена более предпочтительная E-конфигурация связи C=N.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по теме № 122031400260-7.

**Литература**

1. Метилурацил / ред. Машковский М.Д. М.: Новая Волна, 2005, 15, 1200 с.
2. Lu C., Htan B., Ma C., Liao R.-Z., Gan Q. Acylhydrazone Switches: E/Z Stability Reversed by Introduction of Hydrogen Bonds // Eur. J. Org. Chem. 2018, Vol. 48. P. 7046-7050.
3. Williamson R.T., Buevich A.V., Martin G.E., Parella T. LR-HSQMBC: a sensitive NMR technique to probe very long-range heteronuclear coupling pathways // J. Org. Chem. 2014. Vol. 79. P. 3887-3894.





## Перегруппировка Вольфа как способ синтеза производных $\beta$ -лактамов из дiazотетрамовых кислот

Лютин И.К., Кривовичева В.С., Дарьин Д.В.

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: [vanylyutin@mail.ru](mailto:vanylyutin@mail.ru)

$\beta$ -Лактамный фрагмент широко представлен в молекулах соединений, обладающих различными видами биологической активности. В частности, препараты на основе  $\beta$ -лактамов применяются для лечения некоторых бактериальных инфекций, поэтому развитие методов синтеза их производных является важной задачей органической и медицинской химии.

Ранее в нашей научной группе была разработана методика получения diaзотетрамовых кислот **1** [1]. В литературе примеры превращения этих diaзореагентов в  $\beta$ -лактамы в результате перегруппировки Вольфа были представлены лишь отдельными примерами и только в условиях фотолиза [2]. Данная работа посвящена исследованию термической перегруппировки Вольфа, как эффективного инструмента формирования  $\beta$ -лактамов с новой разнообразной молекулярной периферией.

Было показано, что генерируемые *in situ* в результате разложения diaзопроизводных **1** кетены **2** могут вступать в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с имидами (реакция Штаудингера), а также реагировать с различными нуклеофилами с образованием, соответственно, спироциклических бис- $\beta$ -лактамов **3** и производных азетидин-2-он-3-карбоновых кислот **4** (Схема 1). Следует отметить, что в большинстве случаев реакция характеризуется высокими или хорошими выходами, а при образовании продуктов с двумя хиральными центрами – также и высокой диастереоселективностью.

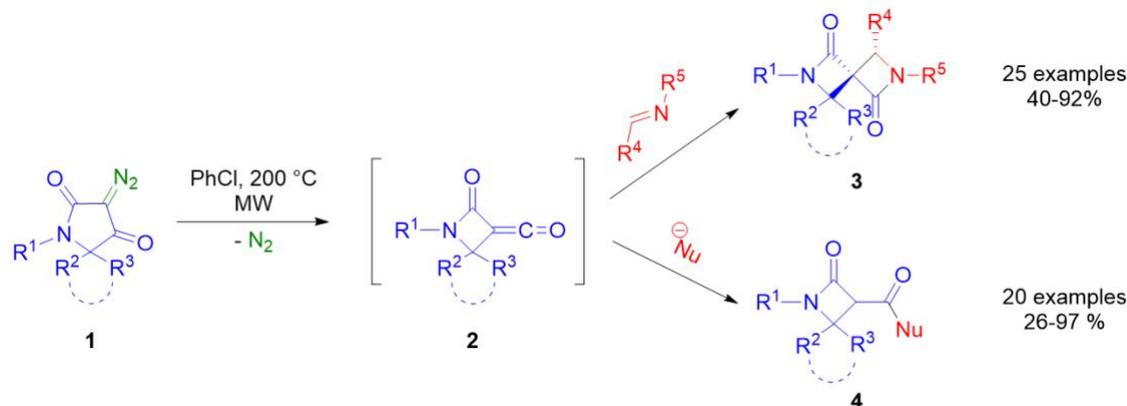


Схема 1. Генерация кетенов из diaзотетрамовых кислот и их взаимодействие с имидами и различными нуклеофилами.

В данный момент проводятся исследования биологической активности полученных соединений.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ № 20-13-00024. Авторы выражают благодарность сотрудникам РЦ Научного Парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгено-дифракционные методы исследования».

### Литература

1. Dar'in D. et al. Diazo Tetramic Acids Provide Access to Natural-Like Spirocyclic  $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Butenolides through Rh(II)-Catalyzed O–H Insertion/Base-Promoted Cyclization // J Org Chem. 2023.
2. Lowe G., Ridley D.D. Synthesis of  $\beta$ -lactams by photolytic Wolff rearrangement // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973. № 10. P. 328–329.



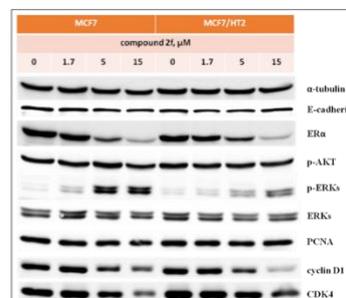
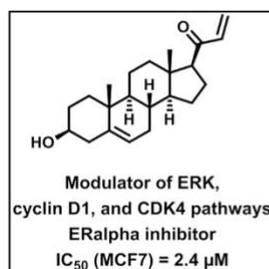
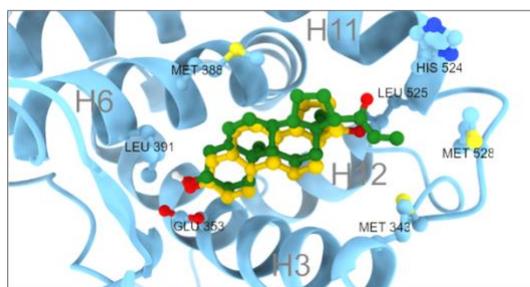
**20-Кето- $\Delta^{21,22}$ -стероиды – новый перспективный класс  
антипролиферативных агентов**Малахова В.Р.<sup>1,2</sup>, Щербаков А.М.<sup>3</sup>, Диченко Я.В.<sup>4</sup>, Волкова Ю.А.<sup>1</sup>, Заварзин И.В.<sup>1</sup>

Студент, 1 курс магистратура

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия<sup>3</sup>ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России, Москва, Россия<sup>4</sup>Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, БеларусьE-mail: [vika.malakhova.0207@gmail.com](mailto:vika.malakhova.0207@gmail.com)

Стероиды представляют собой важный класс полициклических соединений, имеющих циклопентафенантроновую систему. Они играют важную роль в регуляции физиологических процессов и воздействии на молекулярные мишени различных заболеваний [1]. Особый интерес представляют синтетические и природные стероиды, действующие как прицельные, так называемые таргетированные, молекулы на клетки рака молочной железы [2,3] простаты, яичников и легких.

В данной работе была синтезирована серия 20-кето- $\Delta^{21,22}$ -стероидов и впервые проведена оценка их противораковой активности. Было показано, что *in situ*  $\alpha$ -аминоалкилирование 17-COME стероидов параформальдегидом в присутствии трифторацетата диизопропиламина с последующим  $\beta$ -элиминированием диалкиламиногруппы является общим методом синтеза 20-кето- $\Delta^{21,22}$ -стероидов. Для всех синтезированных соединений была проведена оценка биологической активности. В результате было выявлено соединение лидер, избирательно действующее на клетки рака молочной железы, включая клетки, устойчивые к 4-гидрокситамоксифену. Соединение лидер действует как эффективный модулятор ERKs, циклина D1 и CDK4, так и мощный селективный агент, блокирующий рецептор эстрогена  $\alpha$ , без выраженного воздействия на цитохромы P450 CYP7B1, CYP19A1 и CYP21A2.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда  
(проект No. 22-13-00161).

**Литература**

1. CRC Handbook of Biochemistry and Molecular Biology / ed. Fasman G.D. CRC Press, 2019.
2. Volkova Y.A. et al. Steroidal N-Sulfonylimidates: Synthesis and biological evaluation in breast cancer cells // Eur J Med Chem. 2019. Vol. 179. P. 694–706.
3. Birukova V. et al. Discovery of highly potent proapoptotic antiestrogens in a series of androst-5,16-dienes D-modified with imidazole-annulated pendants // J Steroid Biochem Mol Biol. 2023. Vol. 231. P. 106309.

## Нуклеофильная С<sub>3</sub>-функционализация индола: С–Н функционализация с обращением полярности

Малащенко Н.А., Копытов С.О., Бугаенко Д. И

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [nikolai.malashchenko@chemistry.msu.ru](mailto:nikolai.malashchenko@chemistry.msu.ru)

Замещенные по положению С<sub>3</sub> индолы находят широкое применение в фармацевтической и агрохимической отраслях, а также как компоненты материалов.

По причине выраженной нуклеофильности положения С<sub>3</sub> индола, модификация этого положения проводится с применением электрофильных реагентов. Вместе с тем из-за высокой донорности индола реакции электрофильного замещения, в частности нитрование по положению С<sub>3</sub>, часто реализуется с низкой хемо- и региоселективностью.

Мы разработали эффективную двухстадийную стратегию функционализации положения С<sub>3</sub> индола нуклеофильными реагентами, которая включает стадию обращения полярности – образование соли (индол-3-ил)иодония в результате прямой С<sub>3</sub>–Н-функционализации индольного кольца – и последующие реакции с нуклеофильными реагентами. Стратегия не требует использования катализаторов на основе переходных металлов и может быть реализована в одnoreакторном варианте без выделения соли (индол-3-ил)иодония. Разработанный нами метод не только расширяет возможности функционализации положения С<sub>3</sub> индола за счет использования широкого спектра нуклеофильных реагентов, но и позволяет в некоторых случаях устранить ограничения реакций электрофильного замещения, поскольку некоторые полезные функциональные группы могут быть введены с использованием как электрофильных, так и нуклеофильных реагентов (например, группы NO<sub>2</sub> и RSO<sub>2</sub>).

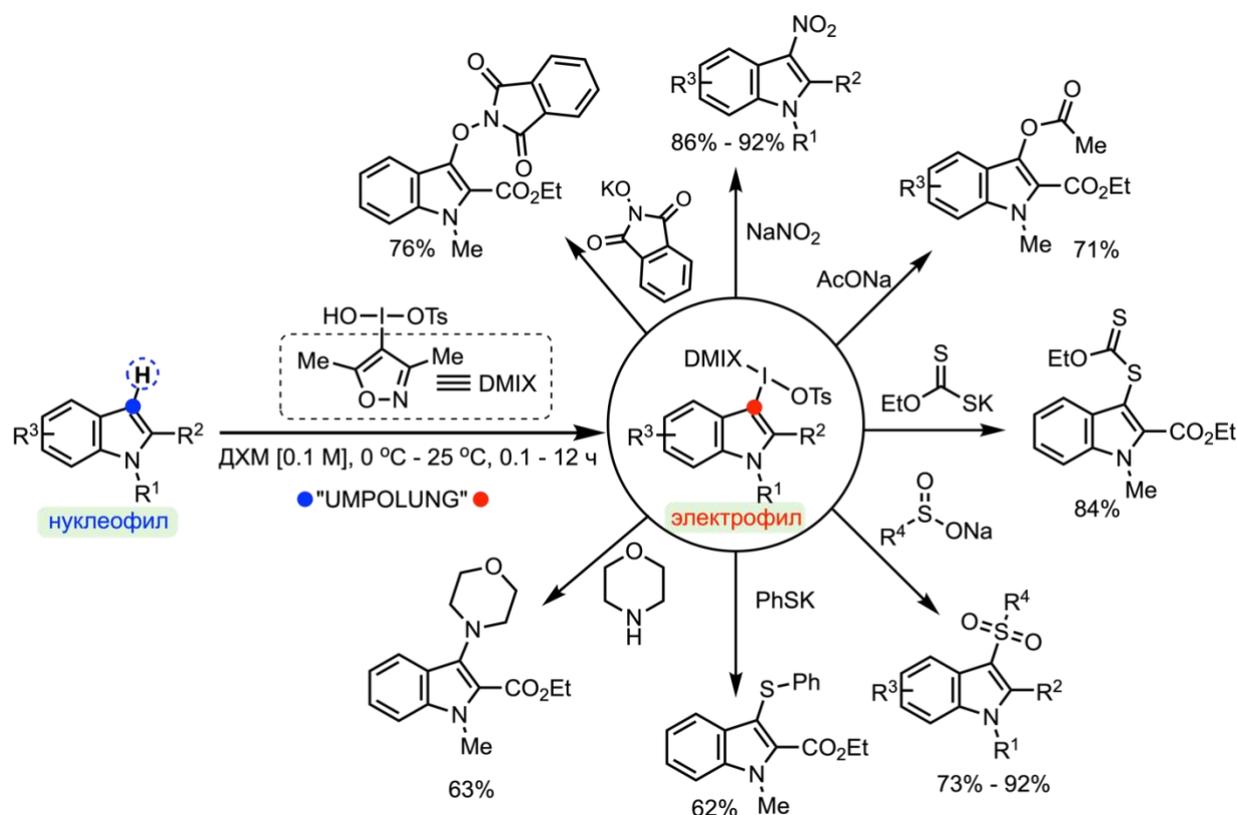


Схема 1. Получение тозилата (индол-3-ил)(3,5-диметилизоксазол-4-ил)иодония и его реакции с нуклеофильными реагентами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-73-10019).



## Использование алленовых кислот и гетероциклических diaзосоединений в синтезе полизамещённых спироциклических бутенолидов и $\beta$ -метиленфуран-2-онов

Малкова К.П.<sup>1</sup>, Татаринов И.А.<sup>1</sup>, Кантин Г.П.<sup>1</sup>, Дарьин Д.В.<sup>1,2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

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

<sup>2</sup>ФГБУ "СПб НИИФ" Минздрава России, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [malkova.ks.chem@gmail.com](mailto:malkova.ks.chem@gmail.com)

$\Delta^{\alpha,\beta}$ -Бутенолиды (фуран-2(5H)-оны) широко представлены среди природных и биологически активных соединений. Один из современных трендов в дизайне лекарств – это использование спироциклических каркасов. В этой связи, спироциклические бутенолиды можно отнести к перспективным скаффолдам для медицинско-химических приложений.

Новый эффективный подход к получению спиробутенолидов был ранее разработан в нашей научной группе. Последовательность Rh(II)-катализируемого внедрения циклических diaзосоединений в O–H связь пропиоловых кислот с последующей циклизацией была применена для получения целевых спироциклов [1, 2]. Данная работа посвящена использованию алленовых кислот вместо пропиоловых, что позволяет вводить заместители в  $\alpha$ -положение бутенолидного кольца. Подход был успешно апробирован на четырёх классах diaзогетероциклов: diaзогомофталимидах **1**, diaзотетрамовых кислотах **2**, diaзооксиндолах **3** и diaзоарилиденсукцинимидах **4**.

Как было показано на примере diaзогомофталимидов **1**, при реакции внедрения diaзосоединений в алленовые кислоты **5** с образованием соединений **6** и последующей циклизации в присутствии основания (DIPEA) могут образовываться два типа продуктов: бутенолиды с эндоциклической C=C связью **7** и  $\beta$ -метиленфураноны с экзоциклической **8**. Определяющим фактором являлся характер замещения алленовой кислоты. Как правило, при использовании  $\gamma$ -монозамещённых или незамещённых **5** получались бутенолиды, а при применении  $\gamma$ -дизамещённых –  $\beta$ -метиленфураноны. В соответствии с экспериментальными и расчётными данными,  $\beta$ -метиленфураноны **8** являются менее термодинамически стабильными, чем бутенолиды **7**, и могут быть превращены в них в более жестких условиях.

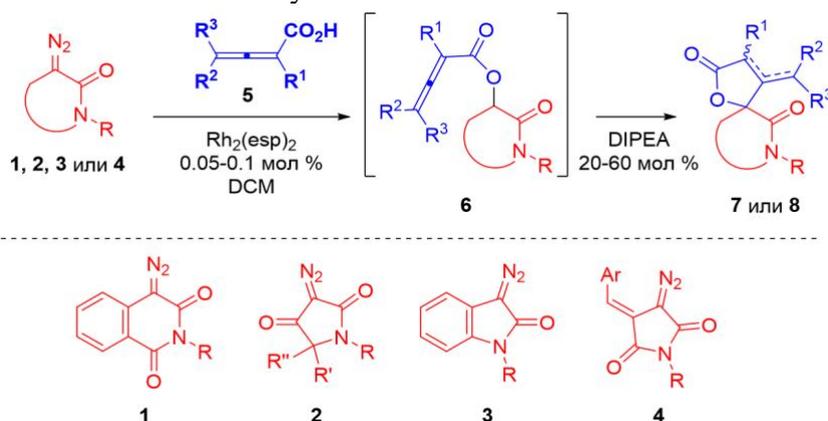


Схема 1. Синтез  $\Delta^{\alpha,\beta}$ -спиробутенолидов и  $\beta$ -метиленфуран-2-онов из алленовых кислот и diaзогетероциклов

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 20-13-00024).

### Литература

1. Dar'in D., Kantin G., Chupakhin E., Sharoyko V., Krasavin M. Natural-Like Spirocyclic  $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Butenolides Obtained from Diazo Homophthalimides // Chem. Eur. J. 2021. Vol. 27 N. 31 P. 8221- 8227.
2. Dar'in D., Kantin G., Glushakova D., Sharoyko V., Krasavin M. Diazo Tetramic Acids Provide Access to Natural-Like Spirocyclic  $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Butenolides through Rh(II)-Catalyzed O–H Insertion/Base-Promoted Cyclization // J. Org. Chem. 2023. Published online 5.01.2023.



**Синтез новых производных индол-2-карбоновой кислоты****Маренин И.Ю., Циуляну П.А.**

Студент, 4 курс бакалавриата

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

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

Производные индол-2-карбоновой кислоты проявляют широкий спектр биологической активности, включая противовирусную и противогрибковую активность [1], ингибирование IDO1/TDO [2], интегразы ВИЧ-1 [3], метало- $\beta$ -лактамаз [4]. Для исследования антипролиферативных и антибактериальных свойств и анализа связи структура-активность синтезирован ряд ранее неизвестных амидов и гидразидов индол-2-карбоновой кислоты (схема). Для этого алкилированием ацетоуксусного эфира (**1**) получены его 2-алкильные производные **2**, из которых по реакции Яппа-Клингемана синтезированы арилгидразоны кетокислот **3**. Дальнейшая циклизация гидразонов **3** по методу Фишера дала замещенные эфиры индол-2-карбоновой кислоты **4**. Гидразинолизом карбоэтокси-группы эфиров **4** получены гидразиды **5**, конденсация которых с альдегидами дала серию гидразонов **6**. Гидролиз эфиров **4** привел к получению ряда индол-2-карбоновых кислот **7** и амидов **8** на их основе.

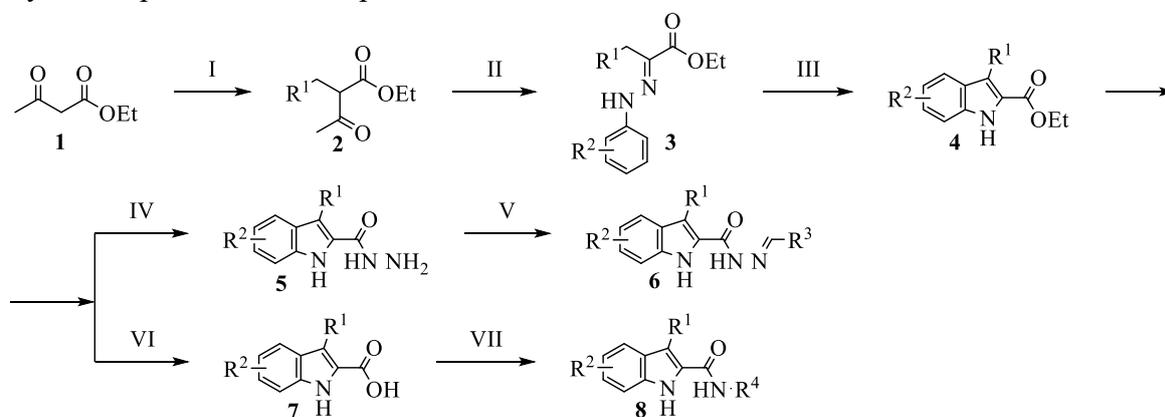


Схема 1. Синтез гидразонов и амидов индол-2-карбоновой кислоты: I – (a) NaH (60%), -10 °C; (b) R<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>Cl, ТГФ. II – (a) ArNH<sub>2</sub>, NaNO<sub>2</sub>, HCl, -5 °C; (b) KOH, rt; EtOH, H<sub>2</sub>O. III – AcCl, EtOH<sub>абс</sub>, 80 °C; IV – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (51%), EtOH, 80 °C; V – R<sup>3</sup>CHO, EtOH, 80 °C; VI – 2M NaOH, H<sub>2</sub>O, ТГФ; VII – R<sup>4</sup>NH<sub>2</sub>, PyBOP, DIPEA, ДМФА<sub>абс</sub>.

Структура синтезированных соединений подтверждена спектральными данными (<sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C- ЯМР, HRMS-ESI), а чистота (>95%) определена ВЭЖХ. Исследование антибактериальных свойств и антипролиферативной активности позволило выявить ряд важных закономерностей структура – активность.

**Литература**

1. Raju G. N. et al. Synthesis, characterization and biological activity of indole-2-carboxylic acid derivatives //International Journal of Pharmaceutical Chemistry. – 2015. – V.5. – P. 202-206.
  2. Cui G. et al. Design, synthesis and biological evaluation of indole-2-carboxylic acid derivatives as IDO1/TDO dual inhibitors //European Journal of Medicinal Chemistry. – 2020. – V. 188. – P. 111985.
  3. Wang Y. C. et al. The Discovery of Indole-2-carboxylic Acid Derivatives as Novel HIV-1 Integrase Strand Transfer Inhibitors //Molecules. – 2023. – V. 28. – №. 24. – P. 8020.
- Brem J. et al. Imitation of  $\beta$ -lactam binding enables broad-spectrum metallo- $\beta$ -lactamase inhibitors //Nature Chemistry. – 2022. – V. 14. – №. 1. – P. 15-24.



**Реакция диазотирования в ряду 3-аминотиено[2,3-b]пиридинов****Маркелевич Д.Ю., Беспалов А.В., Доценко В.В.***Студент, 2 курс магистратуры**Кубанский государственный университет,**Факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия**E-mail: [den.markelevich@bk.ru](mailto:den.markelevich@bk.ru)*

Химия диазосоединений является весьма разработанной областью органического синтеза. Реакция диазотирования приводит к образованию широкого круга различных красителей. Весьма интересным является диазотирование свободных аминогрупп гетероциклических соединений в силу большого разнообразия возможных способов проведения азосочетания, а также продуктов такого превращения. Отсюда, целью нашей работы являлось изучение реакции азосочетания в ряду 3-аминотиено[2,3-b]пиридинов.

Синтез ароматических солей диазония обычно проводят при обработке аминогруппы соляной кислотой, что приводит к образованию целевого продукта с хорошим выходом в том случае, если исходный амин обладает довольно высокой соновностью. Однако, в том случае, если основность аминогруппы снижена в силу различных факторов, данный метод непригоден. Для получения целевого продукта с достаточным выходом уже необходимо использовать другие системы, например, смесь ледяной уксусной и концентрированной серной кислот в соотношении 2:1, что приводит к получению необходимого результата [1-2].

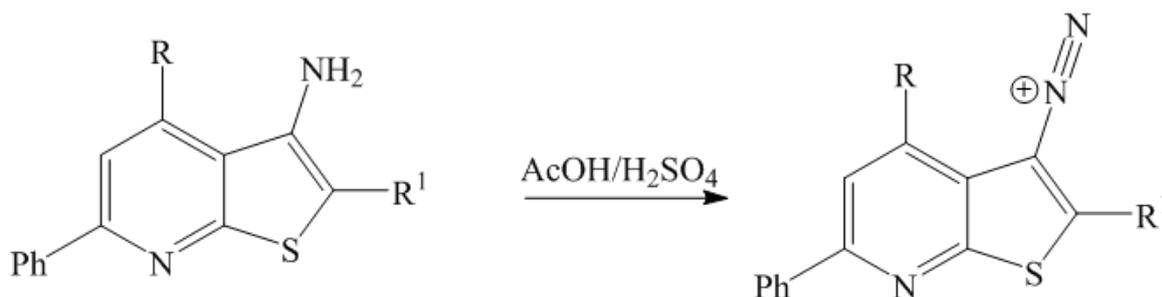


Схема 1. Синтез соли диазония.

Затем полученную соль в силу слабой устойчивости необходимо вводить в реакцию азосочетания. В данной работе было проведено сочетание диазопроизводных 3-аминотиено[2,3-b]пиридинов с некоторыми анилинами, в результате чего был получен ряд азокрасителей.

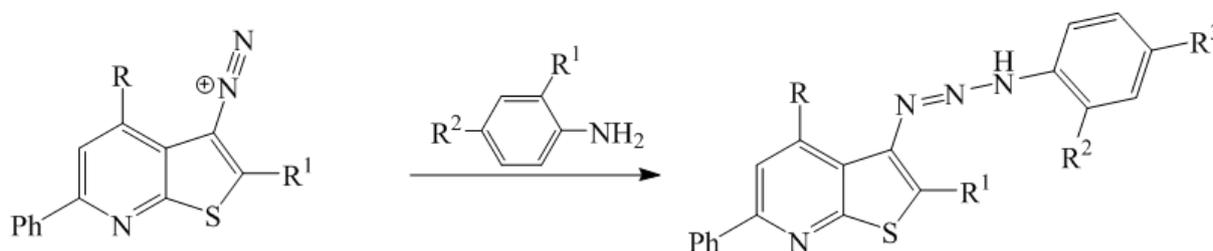


Схема 2. Азосочетание 3-аминотиено[2,3-b]пиридинов с некоторыми анилинами.

**Литература**

1. Мокушкин В.С., Садчикова Е.В. Химия ароматических солей диазония // Проспект Науки, 2013. 224с.
2. Леденева И.В., Диненко В.В. Химия солей пиразол-3(5)-диазония // Химия гетероциклических соединений, 2014. № 9. С. 1318-1349.



## Направленное создание тетразамещённой экзоциклической двойной связи углерод-углерод в системе гидантоина

Марков О.Н., Финько А.В., Белоглазкина Е.К.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: [oleg.markov@chem.msu.ru](mailto:oleg.markov@chem.msu.ru)

Имидазолидин-2,4-дионы, также известные как гидантоины, представляют интерес для медицинской химии в связи с их биомиметическими свойствами, а также простотой синтеза и модификации, что означает удобство управления биологическими свойствами.

5-Метилиденгидантоины представляют особый интерес, поскольку легко собираются конденсацией соответствующего гидантоина и альдегида. [1] Однако, в аналогичных или даже более жёстких условиях выходы реакций с кетонами до смешного малы. Особенно, если речь идёт об ароматических кетонах. Таким образом, синтез гидантоинов с дизамещённым метилиденовым фрагментом в положении 5, с одной стороны, важен для медицинской химии, а с другой стороны, находится на стыке двух классических проблем органической химии – создания экзоциклической двойной связи углерод-углерод и создания тетразамещённой двойной связи углерод-углерод. Причём «хороших» решений второй проблемы за почти два века развития органической химии так и не нашли. [2]

В настоящем сообщении мы описываем метод получения гидантоинов **3** из легкодоступных реагентов: оксалоуксусных эфиров **1** и мочевины **2**. Оксалоуксусные эфиры получали конденсацией диэтилоксалата с этилацетатом или его монозамещёнными аналогами. Мочевину получали реакцией аминов с цианатом натрия.

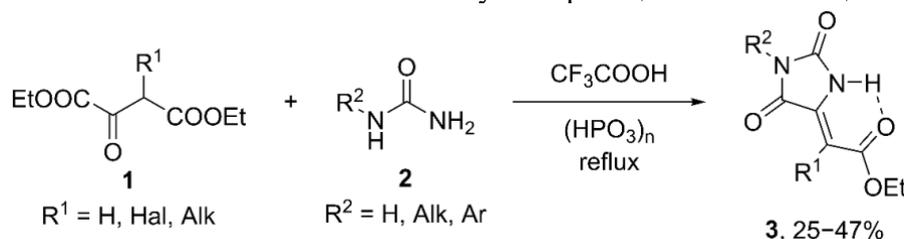


Схема 1. Конденсация оксалоуксусных эфиров и мочевины

Реакция оксалоуксусных эфиров **1** с мочевиной **2** в присутствии полифосфорной кислоты как водоотнимающего агента и кипящей трифторуксусной кислоты, выполняющей функции одновременно растворителя и кислотного катализатора, приводит к преимущественному образованию гидантоинов **3**.

При использовании монозамещённых оксалоуксусных эфиров **1** образуются исключительно *транс*-изомеры гидантоинов **3**, что обуславливается возможностью изомеризации двойных связей в кислых условиях, а также тем, что в *транс*-изомерах образуется водородная связь между экзоциклическим сложноэфирным фрагментом и NH-группой гидантоина **3**.

При использовании монозамещённых мочевины **2** образуются исключительно 3-замещённые гидантоины **1**, однако природа данного эффекта до конца не ясна.

Строение синтезированных соединений доказано совокупностью спектральных методов анализа, включая рентгеноструктурный анализ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00207, <https://rscf.ru/project/23-23-00207/>.

### Литература

- Konnert L., Lamaty F., Martinez J., Colacino E. Recent Advances in the Synthesis of Hydantoins: The State of the Art of a Valuable Scaffold // Chem Rev. 2017. Vol. 117. P. 13757–13809.
- Buttard F., Sharma J., Champagne P. A. Recent advances in the stereoselective synthesis of acyclic all-carbon tetrasubstituted alkenes // Chem Commun. 2021. Vol. 57. P. 4071–4088.



**Разработка и оптимизация нового метода синтеза двух аналогов квисквалевой кислоты, содержащих фрагмент имидазола и гидантоина****Махин А.П.<sup>1,2</sup> Андрианова А.А.<sup>1,3</sup> Митурич В.С.<sup>1,4</sup> Вавилов М.В.<sup>1</sup> Загитова Р.И.<sup>1</sup> Ляхович М.С.<sup>1</sup>**

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт биоорганической химии им. акад. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет Фундаментальной Медицины, Москва, Россия<sup>4</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, РоссияE-mail: [makhin.aleks@gmail.com](mailto:makhin.aleks@gmail.com)

В литературе описано несколько методов синтеза квисквалевой кислоты и её структурных аналогов [1,2]. В настоящее время получение аналогов квисквалевой кислоты становится актуальной задачей, в связи с поиском синтетических ингибиторов основной протеазы SARS-CoV-2 M<sup>pro</sup>, которые содержат циклоглутаминовый остаток в своей пептидной структуре [3,4]. Геном SARS-CoV-2 кодирует два полипротеина pp1a и pp1ab, которые затем расщепляются протеазами PL<sup>pro</sup> и M<sup>pro</sup> на этапе посттрансляционной обработки. Белки, образующиеся после гидролиза pp1a и pp1ab, играют решающую роль в функционировании и репликативном цикле SARS-CoV-2, поэтому M<sup>pro</sup> часто выбирают в качестве мишени для разрабатываемых противовирусных препаратов [3,4].

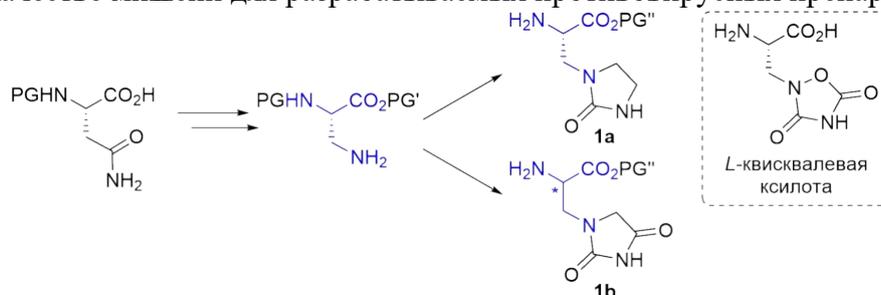


Схема 1. Синтез неприродных аминокислот **1a**, **1b**. Структура квисквалевой кислоты.

Нами была разработана схема синтеза (Схема 1) двух неприродных аналогов квисквалевой кислоты, содержащих фрагмент имидазола **1a** (5 стадий, выход 25%) и гидантоина **1b** (8 стадий, выход 22%) в граммовых количествах из коммерчески доступного N-защищенного L-аспарагина. Полученные вещества были проанализированы и охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-1049. Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н. Осиповой З.М.

**Литература**

1. Bycroft B.W., Chhabra S.R., Grout R.J., Crowley P.J. A convenient synthesis of the neuroexcitatory amino acid quisqualic acid and its analogues// *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, P. 1156–1157.
2. Subasinghe N., Schulte M., Roon R.J., Koerner J.F., R. L. Johnson, Quisqualic acid analogs: synthesis of beta-heterocyclic 2-aminopropanoic acid derivatives and their activity at a novel quisqualate-sensitized site // *J. Med. Chem.* 1992, Vol. 35, P. 4602–4607.
3. Vuong W., et al. Improved SARS-CoV-2 M<sup>pro</sup> inhibitors based on feline antiviral drug GC376: Structural enhancements, increased solubility, and micellar studies // *Eur. J. Med. Chem.* 2021, Vol. 222, P. 113584.
4. Hoffman R.L. et al. Discovery of ketone-based covalent inhibitors of coronavirus 3CL proteases for the potential therapeutic treatment of COVID-19 // *J. Med. Chem.*, 2020. Vol. 63, № 21. P. 12725-12747



## Новые биядерные металлоциклы рутения и иридия с лигандами пиридинового типа

Мельничук Н.А., Назаров А.А., Шутков И.А.,

Студент 6 курс специалитета

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

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

Рутений является перспективным металлом в современной медицинской химии. На основе рутения разрабатывается значительное количество металлоорганических соединений, обладающих противораковой, бактерицидной и противовирусной активностью. Предполагается, что рутений может связываться с гистоновыми белками, тем самым блокируя транскрипцию и репликацию, что в свою очередь приводит к гибели клетки. Соединения рутения демонстрируют значительную противораковую активность *in vitro* по отношению к разным клеточным линиям рака человека, в том числе по отношению к цисплатин резистентным клеточным линиям, а также обладают меньшим количеством побочных эффектов по сравнению с платиновыми препаратами в экспериментах *in vivo*. В ноябре 2021 года FDA был одобрен первый препарат на основе рутения в качестве орфанного препарата для лечения рака желудка. Помимо рутения исследуются другие металлы платиновой группы, например иридий, ряд соединений которого демонстрируют перспективную антипролиферативную активность.

В данной работе была синтезирована и описана серия новых биядерных металлоциклов на основе рутения (II) и один биядерный металлоцикл на основе иридия (III). Все комплексы были получены из соответствующего димера металла и двух эквивалентов пиридинового лиганда. Замена противоиона осуществлялась реакцией с солью серебра: нитрата или гексафторфосфата и т. д.

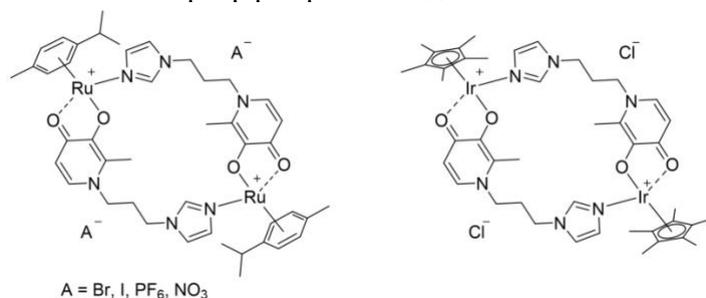


Рис. 1. Полученные комплексы рутения (II) и иридия (III)

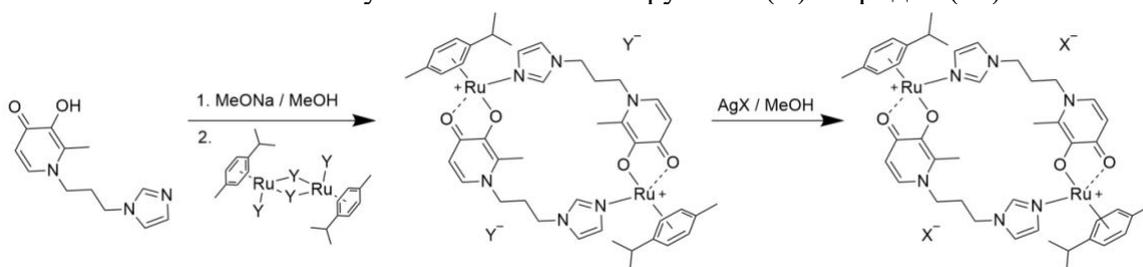


Рис. 2. Схема синтеза комплексов рутения (II)

Полученные комплексы были охарактеризованы методами ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и методом рентгеноструктурного анализа. Чистота полученных соединений подтверждалась элементным анализом. Для комплексов была изучена антипролиферативная активность и способность индуцировать апоптоз опухолевых клеток.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-01076.

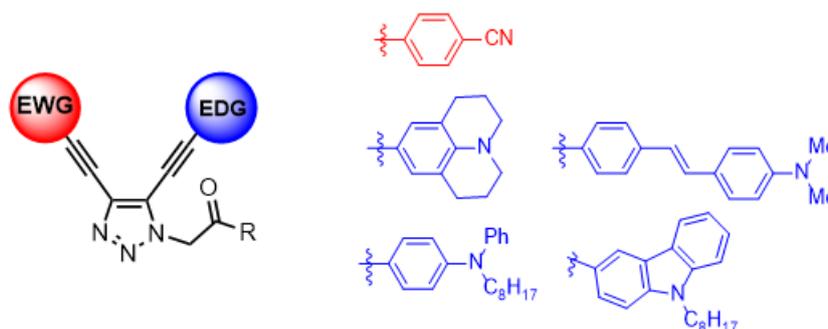
**Синтез и исследование фотофизических свойств 4,5-диэтинил-1,2,3-триазолов****Менчиков В. В., Говди А. И.**

Студент, 2 курс бакалавриата

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

E-mail: [st106275@student.spbu.ru](mailto:st106275@student.spbu.ru)

1,2,3-Триазолы продолжают занимать лидирующее позиции в различных областях фундаментальных и прикладных исследований благодаря их синтетической доступности, возможности варьировать структуру по трем положениям гетероцикла, а также широкому спектру биологической активности [1]. Кроме того, известно, что 1,2,3-триазолы обладают флуоресцентными свойствами и могут выступать в качестве флуоресцентных красителей для биологической визуализации и флуоресцентных сенсоров на ионы металлов, нитроорганические соединения и др [1, 2]. Однако, всё ещё существуют нерешенные вопросы для достижения идеального флуоресцентного красителя или сенсора, что делает исследования в этой области очень перспективными. Ранее нами было продемонстрировано, что 1,2,3-триазольное кольцо можно использовать как  $\pi$ -линкер в синтезе push-pull флуорофоров с высокими квантовыми выходами и большими стоксовыми сдвигами [3]. В настоящей работе нами проведено расширение структурного разнообразия флуорофоров донорно-акцепторного типа (D- $\pi$ -A) и изучены их фотофизические свойства.



Для полученных соединений были определены спектры абсорбции, эмиссии и квантовые выходы. В спектрах поглощения наблюдались три пика в области 270-300 нм, 300-350 нм и 370-430 нм, что вероятнее всего, соответствующие  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу. В спектрах эмиссии максимумы находятся в диапазоне 540-560 нм, что соответствует зелёной и жёлто-зелёной областям видимого спектра. Кроме того, нами был исследован сольватохромизм синтезированных соединений и обнаружено, что для всех соединений наблюдается снижение интенсивности флуоресценции при увеличении полярности растворителя.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-73-10077-П с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

**Литература**

1. Brunel D., Dumur F. Recent advances in organic dyes and fluorophores comprising a 1,2,3-triazole moiety // *New J. Chem.* 2022. Vol. 44. P. 3546–3561.
2. A. Lavrinchenko, T. D. Moseev, M. V. Varaksin, Yu. A. Seleznev, L. K. Sadieva, G. V. Zyryanov, A. N. Tsmokaluk, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin. *Doklady Chemistry*, 2023, Vol. 512, Part 1, P. 232–241.
3. Govdi A. I. и др. 4,5-Bis(arylethynyl)-1,2,3-triazoles—A New Class of Fluorescent Labels: Synthesis and Applications // *Molecules*. 2022. Vol. 27. P. 10.



**Новый подход к синтезу ациклических лигандов с комбинированными хелатирующими группами****Меньшиков М.А., Щукина А.А., Зубенко А.Д.***Аспирант, 1 год обучения**Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия  
E-mail: [mmenshikov22@gmail.com](mailto:mmenshikov22@gmail.com)*

В настоящее время ядерная медицина предоставляет одни из наиболее высокотехнологичных методов диагностики и терапии различных заболеваний. Основа ядерной медицины – это радиофармацевтические препараты, которые содержат в готовой для применения форме один или несколько радионуклидов. Ациклические и макроциклические хелатирующие агенты используются как компоненты радиофармпрепаратов для прочного связывания ионов радиометаллов. Для повышения устойчивости комплексов в структуру хелатора вводят «жесткие» фрагменты, а также различные по природе хелатирующие группы. Ациклические лиганды быстрее связывают катионы металлов, а комплексы макроциклических хелаторов являются более кинетически инертными в биологических средах.

Ранее [1] был предложен новый метод синтеза ациклических полиаминных лигандов с комбинацией пиридиновых и ацетатных заместителей. Целью данной работы стала разработка подхода, позволяющего расширить круг вводимых хелатирующих групп. Была получена серия полиаминных лигандов с комбинацией ацетатных, пиколинатных, пиридиноновых, 8-гидроксихинолиновых заместителей (рис. 1).

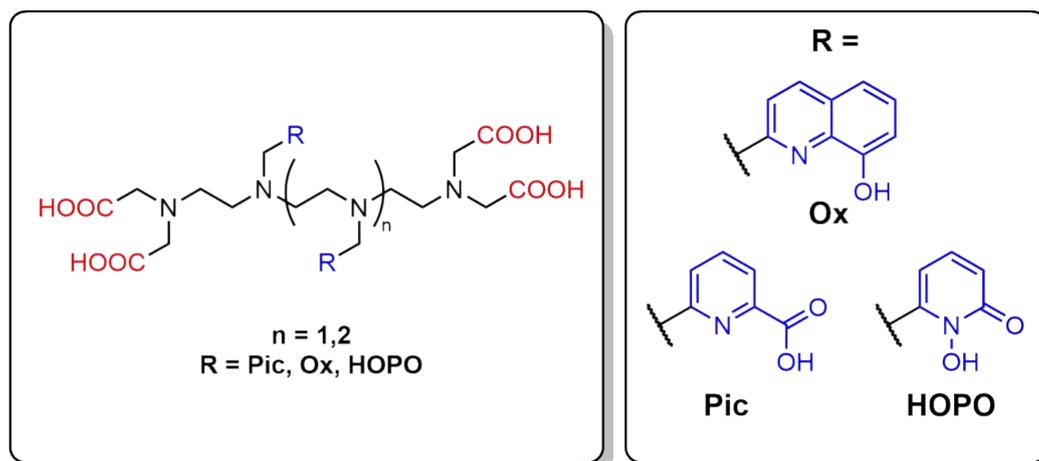


Рис. 1. Структуры полученных соединений

Структуры всех полученных соединений подтверждены совокупностью методов  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-13-00424.*

**Литература**

1. Shchukina A.A., Zubenko A.D., Fedorova O.A. A novel method for the synthesis of acyclic ligands with combined chelating groups // *Tetrahedron*. 2024. Vol. 150. 133773.

**Энантиобогащение и энантиоразрешение эпоксиизоиндол-карбоновой кислоты**
**Меньшикова Д.И.<sup>1</sup>, Терентьев А.С.<sup>2</sup>, Зубков Ф.И.<sup>1</sup>**

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва, Россия

<sup>2</sup>Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

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

Рацемическая D-(+)-камфор-N-ацилгидразон 6-метил-1-оксо-2-фенил-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксиизоиндол-7-карбоновая кислоты, синтез которой представлен на схеме 1, проявляет противовирусную активность в отношении Хантаан вируса. Для дальнейших исследований необходимо получить индивидуальные диастереомеры. Рацемическую смесь N-ацилгидразонов кислоты не удалось разделить, а разделение ее хирального синтетического предшественника эпоксиизоиндол карбоновой кислоты не проводилось [1].

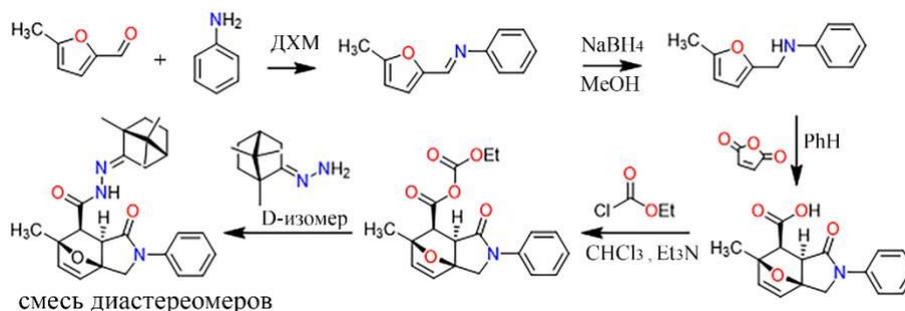


Схема 1. Синтез D-(+)-камфор-N-ацилгидразон 6-метил-1-оксо-2-фенил-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксиизоиндол-7-карбоновая кислоты

Целью работы было получение индивидуальных энантиомеров 6-метил-1-оксо-2-фенил-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксиизоиндол-7-карбоновой кислоты.

В результате работы было выяснено, что аффинная хроматография на N-ацетил-L-цистеине разделяет ахиральную ациклическую форму эпоксиизоиндол-карбоновой кислоты, возникающую в растворе из-за обратимости реакции Дильса-Альдера, и энантиомеры (Рис. 1 А, Б); L-N-метил-пролин может быть использован для энантиомерного обогащения раствора эпоксиизоиндол-карбоновой кислоты (Рис. 1 В).

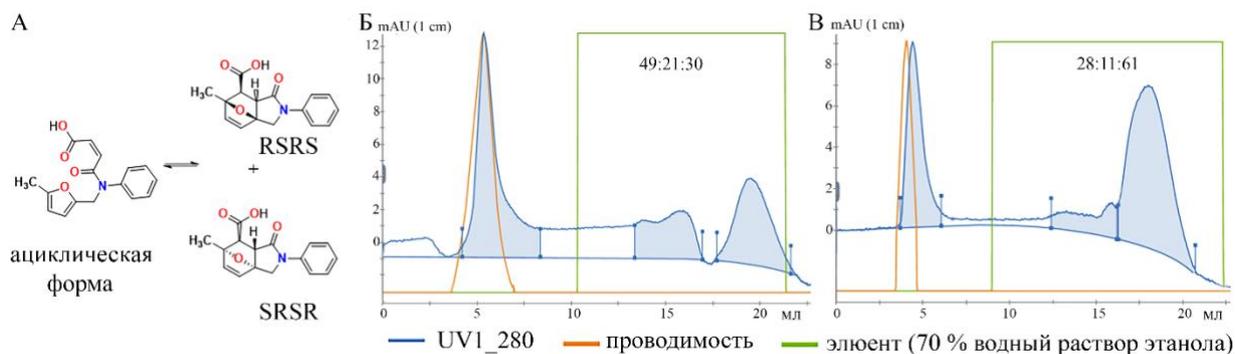


Рис. 1. Состав и разделение эпоксиизоиндол-карбоновой кислоты на колонке N-ацетил-L-цистеин-Ероху Focurose 4FF; А. Состав равновесной смеси в растворе кислоты; Б.

Хроматографический профиль эпоксиизоиндол-карбоновой кислоты; В.

Хроматографический профиль эпоксиизоиндол-карбоновой кислоты в присутствии L-N-метил-пролина, колонка уравновешена 20 % водным раствором этанола

**Литература**

1. Kovaleva, K. S.; Zubkov, F. I.; Bormotov, N. I.; Novikov, R. A.; Dorovatovskii, P. V.; Khrustalev, V. N.; Gatilov, Y. V.; Zarubaev, V. V.; Yarovaya, O. I.; Shishkina, L. N.; Salakhutdinov, N. F. Synthesis of D -(+)-camphor-based N-acylhydrazones and their antiviral activity // MedChemComm. 2018. Vol. 9. P. 2072–2082.

**«Эффект поддержки» в реакциях галоген-литиевого обмена****Мешалкин С.А.<sup>1</sup>, Цыбулин С.В.<sup>1</sup>, Антонов А.С.<sup>2</sup>**

Студент 3 курса бакалавриата

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup>Университет Регенсбурга, Факультет химии и фармации, Регенсбург, Германия  
E-mail: [stepan.a.meshalkin@gmail.com](mailto:stepan.a.meshalkin@gmail.com)

Среди известных методов синтеза литийорганических соединений галоген-литиевый обмен выделяется как один из наиболее важных и универсальных. На сегодняшний день проведены обширные исследования ключевых структурных характеристик, влияющих на легкость и селективность этого процесса. В то же время остается неочевидным, как конформационная подвижность одного заместителя влияет на стерическую доступность соседнего атома галогена в присутствии второго заместителя, находящегося в *орто*-положении к первому. Это не прямое взаимодействие (так называемый «эффект поддержки») особенно ярко проявляется в 2,3-дизамещенных-1-галобензолах, где атом галогена находится вблизи заместителя в положении 2 под влиянием стерического давления, оказываемого заместителем в положении 3. В этой работе мы представляем первое исследование проявления «эффекта поддержки» в процессе галоген-литиевого обмена и его влияния на легкость и региоселективность этого процесса на примере 2-бром-*N,N*-диметиланилинов и 1-диметиламинонафталинов, содержащих крупных заместители в *орто*- и *пери*-положениях по отношению к группе  $\text{NMe}_2$  (рис. 1).

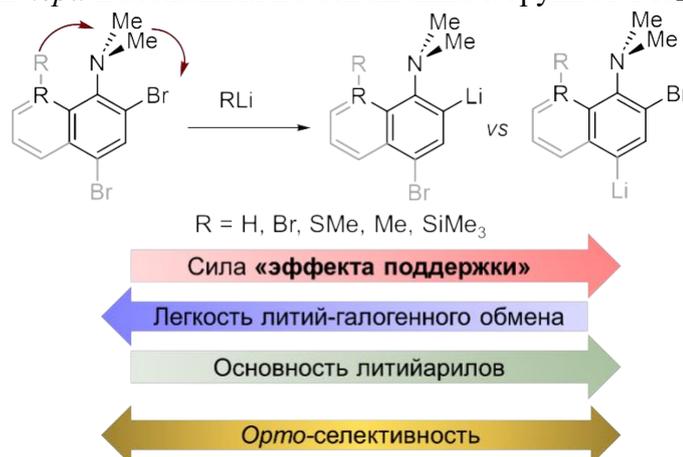


Рис. 1. Влияние эффекта поддержки на легкость и селективность литий-галогенного обмена, а также на основность образующихся литийариллов.

Стерическое давление объемного заместителя влияет на конформацию соседней  $\text{NMe}_2$ -группы, усиливая ее давление на соседний атом брома. Это затрудняет взаимодействие с литийорганическими реагентами, замедляя процесс галоген-литиевого обмена. Связь между региоселективностью и размером «поддерживающего» заместителя менее однозначна. В нафталиновом ряду средние по размеру заместители (Me, SMe) подавляют обмен брома в *орто*-положении к  $\text{NMe}_2$  группе, благоприятствуя обмену в *пара*-положении. Напротив, небольшие и очень крупные группы обеспечивают селективный *орто*-обмен. Кроме того, «эффект поддержки» облегчает дезагрегацию образующихся литийаренов, способствуя их деструкции посредством депротонирования эфирных растворителей даже при низких температурах. В отдельных случаях склонность к дезагрегации инициирует сверхбыструю реакцию Вюрца-Фиттига.  
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-10040).



### Электрондефицитные 5-гидрокси-1,2-дигидроксихинолин-1-оны: новый тип антимикробных фотосенсибилизаторов

Мисатюк Ф.С.<sup>1,2</sup>, Баранова А.А.<sup>2</sup>, Хитров М.Д.<sup>1,3</sup>, Шакир-Алиева С. М.<sup>2,4</sup>, Чумаков С.П.<sup>2</sup>, Гвоздев Д.А.<sup>5</sup>, Алферова В.А.<sup>2</sup>, Коршун В.А.<sup>2</sup>, Белый А. Ю.<sup>3</sup>, Тюрин А.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 биоорганической химии им. Академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской Академии наук, Москва, Россия

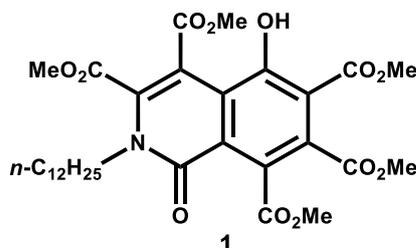
<sup>3</sup>Институт Органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской Академии наук, Москва, Россия

<sup>4</sup>Российский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>5</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, биологический факультет, Москва, Россия

E-mail: [cod.000@yandex.ru](mailto:cod.000@yandex.ru)

Скрининг антимикробной активности среди флуоресцентных красителей на основе полизамещенных изохинолонов [1,2] выявил, что 2-додецил-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолина-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (**1**) обладает значительной антибактериальной активностью против грам-положительных бактерий, включая энтерококки и стафилококки.



Влияние соединения на чувствительные культуры изучено с помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии. Показано, что **1** преимущественно локализуется в бактериальной мембране, приводя к ее окислительному повреждению и утрате барьерной функции. Также была обнаружена фотозависимая противовирусная активность **1** в отношении оболочечных вирусов (SARS-CoV-2, вирус везикулярного стоматита). По результатам проведенного исследования можно заключить, что электрондефицитные 5-гидроксиизохинолоны - это новый тип антимикробных фотосенсибилизаторов [3].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-74-0015, <https://rscf.ru/en/project/22-74-0015/>

#### Литература

1. M.D. Khitrov, D.N. Platonov, A.Y. Belyy et al. *Dyes Pigm.* 2022, **203**, 110344.
2. A.Y. Belyy, D.N. Platonov, R.F. Salikov et al. *Dyes Pigm.* 2021, **187**, 109107.
3. Baranova A.A., Chumakov S.P., Khitrov M.D., Misatyuk F.S. et al. Electron-deficient 5-hydroxy-1,2-dihydroisoquinolin-1-ones: a new type of photosensitizing antimicrobials *J. Photochem. Photobiol. B.* 2024, submitted.





## Апробация фрагментного базиса в характеристике сайтов связывания белковых структур

Моргунов И.А., Шульга Д.А., Палюлин В.А.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: [morgunov-igor1999@mail.ru](mailto:morgunov-igor1999@mail.ru)

В последнее время активно развиваются методы создания фармакофорных моделей на основе знаний о структуре активного сайта мишени (Structure-based pharmacophore). Существуют разные подходы для поиска признаков таких фармакофорных моделей.[1] Последние работы в этом направлении все чаще используют методы докинга библиотек различных фрагментов в активный сайт мишени с последующим обобщением в признак фармакофора тех мест, в которых фрагменты связывались наиболее часто/успешно.[2] Именно на этой стадии возникает ряд концептуальных вопросов: 1) Количество докируемых фрагментов; 2) Размер этих фрагментов и их хемотип; 3) Выбор конечного набора признаков из множества сгенерированных. Для того чтобы сделать построение SBP более фундаментальным инструментом, мы вводим термин универсального фрагментного базиса - постоянного набора малых органических молекул, каждая из которых отвечает за свой определенный вид взаимодействий в сайте связывания, тем самым позволяя использовать базис для анализа потенциально любого активного сайта любого белка. А также проводим его апробацию на примере характеристики трех хорошо изученных мишеней, сопоставляя полученные данные с уже известными в литературе и дополняя их.



Рис. 1. Диаграмма распределения аминокислот по видам взаимодействия с лигандами в сайтах связывания трех исследуемых мишеней

### Литература

- 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.
- Bissaro, M., Sturlese, M., & Moro, S. (2020). The rise of molecular simulations in fragment-based drug design (FBDD): an overview. *Drug Discovery Today*.





## One-pot синтез изотиуруниевых солей на основе тиомочевины и бромкарбоновых кислот в среде различных растворителей

Моряшева А.Д., Романов С.Р., Галкина И.В., Бахтиярова Ю.В.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [nastik-2014@mail.ru](mailto:nastik-2014@mail.ru)

Изотиуруниевые соли имеют широкий спектр применения. Их используют в машино- и приборостроении, в медицине, а также в катализе.

Был предложен новый подход one-pot синтеза солей изотиуруния, обладающих противобактериальными и антимикотическими свойствами (схемы 1 и 2).

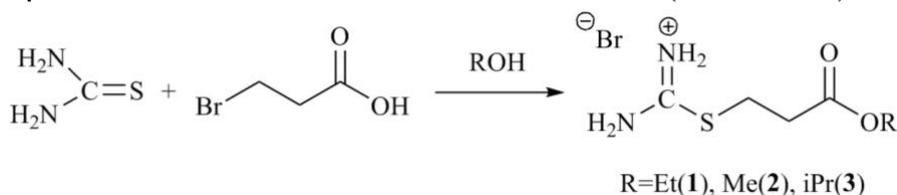


Схема 1.

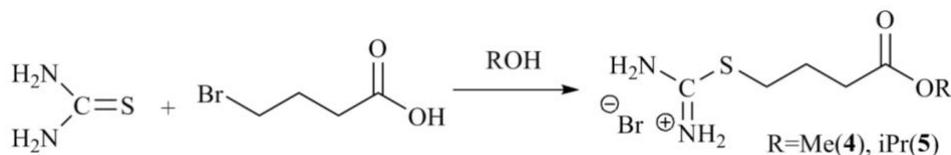


Схема 2.

Все изотиуруниевые соли были охарактеризованы комплексом спектральных методов (рис. 1).

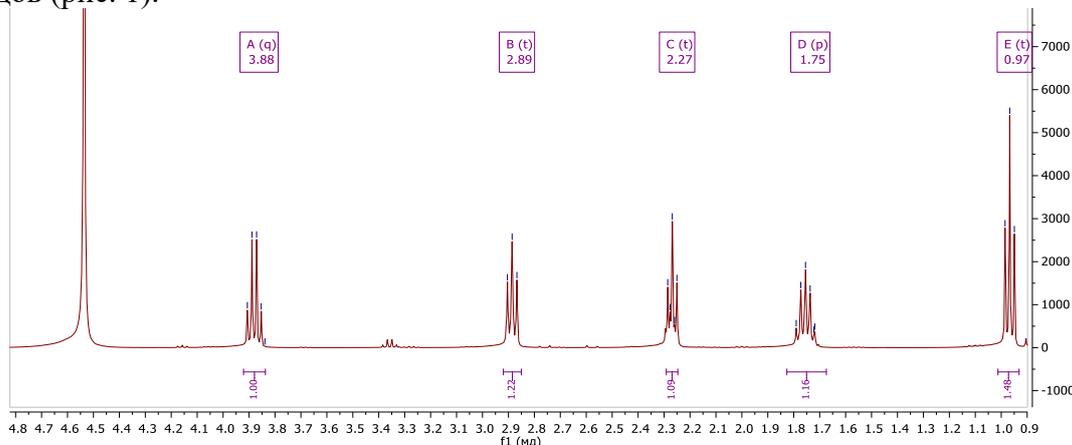


Рис. 1. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр соединения 1 ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 МГц)

Также для полученных соединений были проведены микробиологические исследования (таблица 1).

Таблица 1. Биологическая активность некоторых полученных соединений.

Соединение	Величина зоны задержки роста, d (мм)				
	<i>E.coli</i>	<i>B.cereus</i>	<i>Ps. aeruginosa</i>	<i>S.aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
2	9	10	9	9	12
3	8	10	8	10	11
4	8	9	7	9	10
Хлоргексидин, 1%	11	8	9	17	15

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



## Новые комплексы $Ba^{2+}$ и $Ca^{2+}$ с хелатными производными бензодиазакраун-соединений

Мосалева С.П.<sup>1,2</sup>, Пашанова А.В.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ВХК РАН, Москва, Россия

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

E-mail: [mosaleva.s@bk.ru](mailto:mosaleva.s@bk.ru)

Координационная химия макроциклических лигандов является важнейшей областью современных исследований. В последнее время большой интерес вызывают комплексы краун-соединений с катионами щелочноземельных металлов, которые эффективно применяются в медицине в составе радиофармпрепаратов, флуоресцентных сенсоров и зондов [1].

Азакраун-соединения представляют собой класс лигандов, способных образовывать прочные комплексы с широким кругом катионов металлов. Их отличительными особенностями являются способность связывать металлы как в органических, так и в водных средах, наличие предорганизованной к комплексообразованию макроциклической полости и возможность настройки свойств лиганда путем введения координирующих групп [2]. На комплексообразующую способность азакраун-эфиров оказывают влияние такие структурные факторы, как жесткость и размер макроцикла, природа и расположение донорных атомов, наличие хелатирующих групп. В связи с этим, целью нашей работы являются разработка и исследование комплексообразования с катионами  $Ca^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  серии диазакраун-соединений на основе 18-краун-6 и 21-краун-7, содержащих в своей структуре жесткий арильный фрагмент, сочетание атомов кислорода и азота в макроцикле и дополнительные координирующие карбоксилатные и пиколилатные группы.

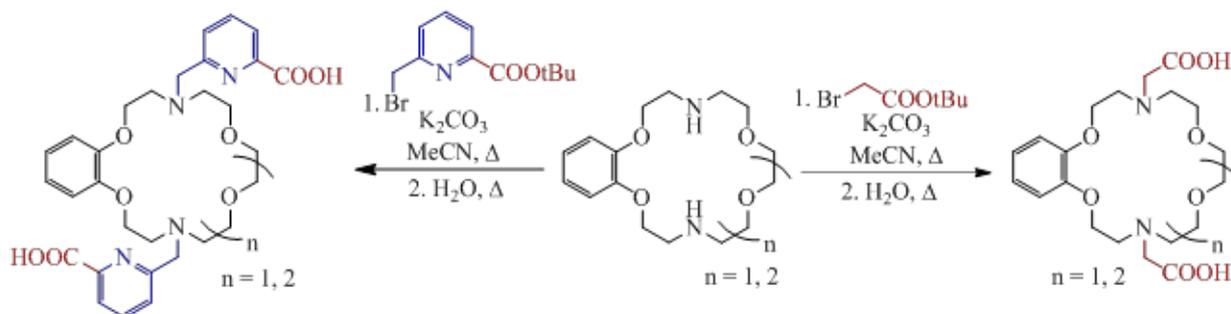


Схема 1. Синтез бензодиазакраун-соединений

Установлено, что все изученные лиганды способны связывать катионы кальция и бария в водном растворе, при этом наиболее прочный комплекс с барием образует 21-членный макроцикл с пиколилатными группами, а с кальцием — 18-членный макроцикл с карбоксильными группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-01270.

### Литература

1. Abou D. S., Thiele N. A., Gutsche N. T. *et al.* Towards the stable chelation of radium for biomedical applications with an 18-membered macrocyclic ligand. // *Chem. Sci.* V. 12 No. 10, pp 3733–3742.
2. Panchenko P. A., Zubenko A. D., Chernikova E. Y. *et al.* Synthesis, structure and metal ion coordination of novel benzodiazamacrocyclic ligands bearing pyridyl and picolinate pendant side-arms. // *New Journal of Chemistry.* 2018. V. 43. pp 15072–15086.



**Синтез и исследование *in vitro* и *in silico* несимметричных  
3,7-дизамещенных 1,5-диметил-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-9-онов**  
**Мэттьюс Д., Веремеева П.Н., Лавров М.И., Палюлин В.А.**

Аспирант, 4 год обучения

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

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

Синтез новых соединений, действующих на определенную биологическую мишень с целью вызвать нужный физиологический ответ, является важной задачей современной органической химии. Одной из перспективных мишеней является АМРА-рецептор (рецептор  $\alpha$ -амино-3-гидрокси-5-метил-4-изоксазолпропионовой кислоты), играющий ключевую роль в нейрональной коммуникации. Среди соединений, взаимодействующих с АМРА-рецептором, особый интерес представляют положительные аллостерические модуляторы. Такие соединения рассматриваются в качестве нейропротекторов и средств для улучшения когнитивных функций и лечения нейродегенеративных заболеваний.

Ранее нами было показано, что соединения на основе 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-9-онового скаффолда проявляют положительную модуляторную активность по отношению к АМРА-рецепторам [1]. В связи с этим представляются важными синтез и исследование соединений данного класса.

Для получения целевых соединений было разработано два синтетических подхода. Первый подход заключается в получении четвертичной аммониевой соли 5,7-диметил-1,3-дизаадамантан-6-она с последующим раскрытием аминального фрагмента в щелочной среде, ацилированием вторичного атома азота, удалением бензильной группы и ацилированием второго атома азота. Второй подход заключается в раскрытии аминального фрагмента уксусным ангидридом с последующим кислотным гидролизом диамида и использованием *трет*-бутилкарбаматной защитной группы для получения целевых несимметричных диацилпроизводных 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-9-она.

Электрофизиологические исследования *in vitro* синтезированных несимметричных производных 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-9-она методом patch clamp показали, что полученные соединения обладают высокой положительной модуляторной активностью по отношению к АМРА-рецепторам [2]. Согласно данным молекулярного моделирования методами молекулярного докинга и молекулярной динамики, молекулы этих соединений связываются с сайтом, характерным для положительных аллостерических модуляторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22–15–00041.

#### Литература

1. Golubeva E. A., Lavrov M. I., Veremeeva P. N., Vyunova T. V., Shevchenko K. V., Topchiy M. A., Asachenko A. F., Palyulin V. A. New Allosteric Modulators of AMPA Receptors: Synthesis and Study of Their Functional Activity by Radioligand-Receptor Binding Analysis // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. Vol. 24, Iss. 12. P. 10293.
2. Matthews J., Veremeeva P. N., Golubeva E. A., Lavrov M. I., Radchenko E. V., Topchiy M. A., Zamoyski V. L., Grigoriev V. V., Palyulin V. A. 7-Benzyl-1,5-dimethyl-3-piperonyloyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one as an allosteric modulator of glutamatergic system // *Mendeleev Commun.* 2024 (в печати).



## Виртуальный скрининг для отбора серий с помощью R-FBDD на основе центрального фрагмента

Мязин В.Д., Шульга Д.А., Иванов Н.Н., Палюлин В.А.<sup>1</sup>

Аспирант, 1 г/о

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

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

Виртуальный скрининг часто используется при разработке лекарственных средств. Например, для того чтобы отфильтровать неактивные молекулы, перед проведением высокопроизводительного скрининга. Отобранные хиты стараются перевести в серии для проведения комбинаторного синтеза и дальнейшей оптимизации [1].

Идея обратного фрагментно подхода (R-FBDD) заключается в оценке энергии связи соединений, двигаясь от всего соединения к его фрагментам. При этом происходит оценка вкладов фрагментов методом долей [2].

Часто при создании серий соединений в качестве центрального фрагмента используются фрагменты Bemisa-Мурко(Б-М). Однако такой метод не всегда может подойти, например, подобные фрагменты могут занимать практически 90% химической структуры (рис 1. лев.). Другой проблемой центральных фрагментов может быть отсутствие склонности к образованию серий, например, для 15 мишеней были изучены размеры групп (рис.2), содержащих определенный фрагмент Б-М, многие соединения оказывались единственными в своей группе. Другим Важным вопросом является энергетический вклад центрального фрагмента, он может быть определен с использованием RFBDD.

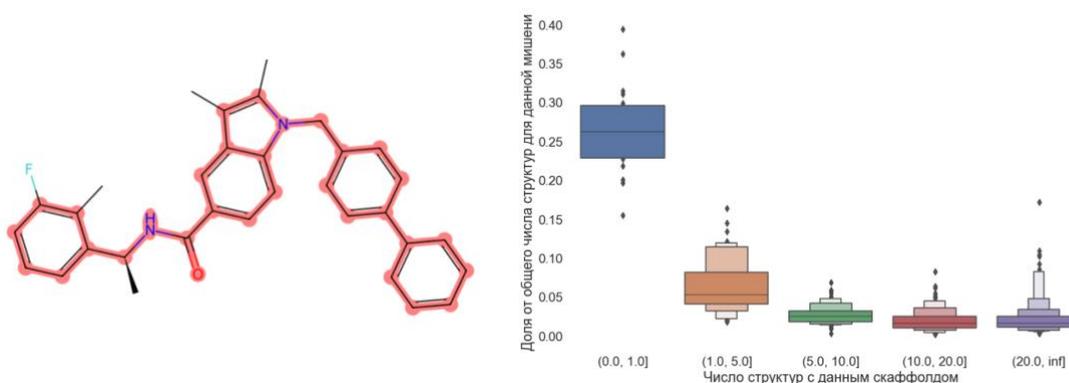


Рис 1. (лев.) Пример соединения из базы данных ChEMBL, для которого фрагмент Б-М занимает значительную часть. (прав.). Представленность скаффолдов БМ по активным структурам для 15 мишеней из ChEMBL.

Таким образом, целью работы является определение возможности отбора хитов, при проведении виртуального скрининга, на основе центрального фрагмента. При этом предложены следующие важные характеристики центрального фрагмента: 1) склонность фрагмента к образованию серий 2) высокий вклад центрального фрагмента в энергию связывания с узким распределением для ряда соединений 3) обеспечивает наличие и разнообразие боковых фрагментов. В работе проведен анализ реализуемости отбора серий на основе центрального фрагмента с использованием вышеописанных характеристик.

### Литература

1. Tanrikulu Y., Krüger B., Proschak E. The holistic integration of virtual screening in drug discovery //Drug Discovery Today. 2013. Vol. 18. №. 7-8. P. 358-364.
2. Shulga D. A., Ivanov N. N., Palyulin V. A. In Silico Structure-Based Approach for Group Efficiency Estimation in Fragment-Based Drug Design Using Evaluation of Fragment Contributions //Molecules. 2022. Vol. 27. №. 6. P. 1985.



## Мультикомпонентный синтез 3-пиридилсодержащих 2-амино-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрилов

Никулин А.В., Смолькина А.А.

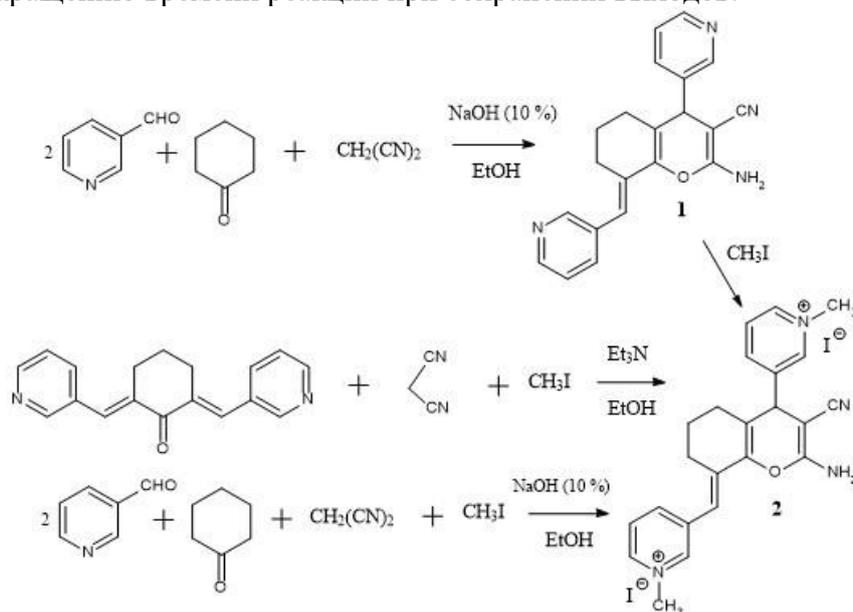
Аспирант, 3 год обучения

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия  
E-mail: [aleksander.ni2013@yandex.ru](mailto:aleksander.ni2013@yandex.ru)

Неослабевающее внимание к синтезу соединений ряда 2-аминохромен-3-карбонитрилов обусловлено наличием широкого спектра их биологических и иных практически полезных свойств, и возможностью дальнейших превращений.

Ранее нами получен ряд 4,8-арил(гетарил)замещенных 2-амино-4Н-хромен-3-карбонитрилов посредством конденсации диеноновых производных циклогексана симметричного и несимметричного строения с малононитрилом.

Основываясь на эффективности методологии мультикомпонентных one-pot реакций, в настоящем сообщении приведены новые данные по встречному синтезу 2-аминохромен-3-карбонитрила **1** и его водорастворимого дииодметилата **2** с использованием трех- и четырехкомпонентных реакций. При последовательном введении реагентов (мониторинг по ТСХ), исходя из циклогексанона, пиридин-3-карбальдегида и малононитрила получен 2-аминохромен-3-карбонитрил **1**, а его иодметилат **2** синтезирован посредством трех- и четырехкомпонентной реакции, исходя из диенона, малононитрила и иодистого метила, а также циклогексанона, пиридин-3-карбальдегида, малононитрила и иодметана соответственно. Альтернативные способы позволили получить продукты **1,2** без предварительного выделения интермедиатов, что привело к сокращению времени реакций при сохранении выходов.



Константы и спектральные характеристики полученных веществ совпадают с ранее полученными данными. На базе ИБФРМ РАН выявлены высокая антибактериальная активность соединения **1** по отношению к *Staphylococcus aureus*, сравнимая с эталонным препаратом (фурацилин), и полное отсутствие активности для дииодметилата **2**.

Полученные экспериментальные данные обосновывают схемы формирования продуктов **1,2** через первоначальную кротоновую конденсацию с образованием диенона, его последующее взаимодействие с малононитрилом по Михаэлю, O-циклизацию аддукта (образование хромена **1**) и кватернизацию (иодметилат **2**). Этот путь неприемлем в синтезе хроменкарбонитрилов с различными заместителями в положениях 4,8 из-за протекания побочных процессов на первой стадии.

Полученные данные являются новым примером мультикомпонентного синтеза в ряду 2-аминохромен-3-карбонитрилов.



## Синтез и биологическая активность 2,2'-бензол-1,4-диилбис(4-гидрокси-5-фенил-6Н-1,3-оксазин-6-она)

Новикова М.П., Носова Н.А., Колесник Д.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,  
Санкт-Петербург, Российская Федерация

E-mail: [marina.novikova@spcpi.ru](mailto:marina.novikova@spcpi.ru)

Производные 6Н-1,3-оксазин-6-она зарекомендовали себя как высокоактивные соединения в реакциях с нуклеофильными реагентами, а также в литературе был отмечен широкий спектр биологической активности данного класса веществ.

В ходе работы нами был синтезирован новый 2,2'-бензол-1,4-диилбис(4-гидрокси-5-фенил-6Н-1,3-оксазин-6-он), а также были изучены его реакции с некоторыми нуклеофильными агентами. С применением компьютерной программы Pass-online [1] был проведён скрининг биологической активности полученных соединений методом *in silico*.

Получение 2,2'-бензол-1,4-диилбис(4-гидрокси-5-фенил-6Н-1,3-оксазин-6-она) осуществляли взаимодействием диамида терефталевой кислоты [2] и фенилмалонилдихлорида при кипячении в среде бензола в течении 50 часов (схема 1).

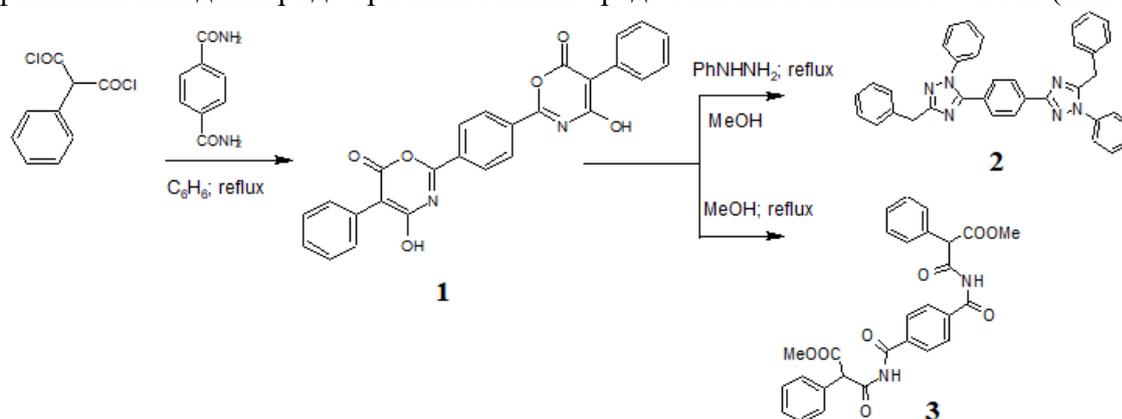


Схема 1. Синтез  
2,2'-бензол-1,4-диилбис(4-гидрокси-5-фенил-6Н-1,3-оксазин-6-она)

Таблица 1. Данные компьютерного скрининга биологической активности.

Соединение	Биологическая активность	Вероятность $P_a$
1	Ингибитор аспульвиондиметилаллилтрансферазы	0,915
2	Ингибитор 5-О-(4-кумароил)-D-хинат-3'-монооксигеназы	0,727
3	Лечение фобических расстройств	0,902

Подтверждение структуры полученных соединений проведено с помощью методов спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

### Литература

- PASS Online. Way2Drug. Available at: [www.way2drug.com/PASSOnline](http://www.way2drug.com/PASSOnline) (Accessed 01.02.2024).
- Взаимодействие диамидов фталевых кислот с малонилдихлоридами – новый путь синтеза бис(4-гидрокси-6н-1,3-оксазин-6-онов) / Ищенко Р. О., Яковлев И. П., Лалаев Б. Ю., Овсянникова Л.Н // Бутлеровские сообщения. 2012. Vol. 29. P. 63-65. ROI: jbc-01/12-29-3-63.

## Реакция Дильса-Альдера бис-фурил диенов и эфиров фумаровой кислоты в условиях сверхвысоких давлений

Новосельская Я.С., Подрезова А.Г., Никитина Е.В.

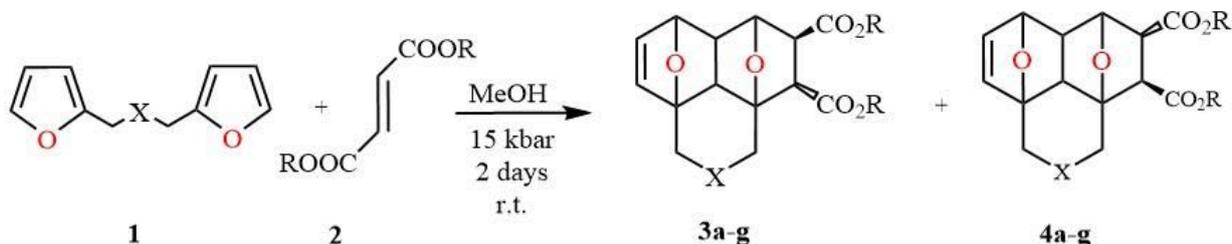
Студент, 3 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы,  
факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

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

Домино и тандемные внутримолекулярные реакции Дильса-Альдера, являются ценным синтетическим инструментом, который находит широкое применение при получении различных природных продуктов, полимерных материалов и фармацевтических препаратов. Кроме того, данные реакции надежны в использовании, просты в экспериментальном оформлении и обладают контролируемой стереохимией.

Настоящая работа является продолжением исследования тандемной реакции Дильса-Альдера между бис-фурил диенами и различными типами диенофилов [1-3]. В частности, в данной работе было подробно исследовано взаимодействие бис-фурил диенов и эфиров фумаровой кислоты в различных условиях.



X=O (R= Et-88 % (85:15), Me-45 % (67:33)), S (R= Et-75 % (62:38), Me-39 % (63:37)),  
NBz (R= Et-72 % (71:29), i-Pr-57 % (73:27), i-Bu-61 % (72:28))

Схема 1. Общая схема реакции Дильса-Альдера между бис-фурил диенами и эфирами фумаровой кислоты

Однако, как при комнатной температуре, так и при нагревании образование целевых продуктов не наблюдалось, в связи с этим были опробованы условия сверхвысоких давлений. В качестве модельной реакции было выбрано взаимодействие между дифурфуриловым эфиром и диэтилфумаратом (Таблица 1). В результате проведения реакций были получены диастереомеры **3a-g** и **4a-g** (Схема 1) с хорошими выходами.

Таблица 1. Оптимизация условий реакции

Условия	Давление, кбар	Время выдержки	Конверсия бис-диена <b>1</b> , %	Соотношение изомеров <b>3</b> и <b>4</b> , %
1	15	2 дня	88	85:15
2	15	4 дня	92	66:34
3	15	1 день	75	67:33
4	10	2 дня	57	67:33
5	5	2 дня	-	-

### Литература

1. Borisova K.K. et al. Classical Example of Total Kinetic and Thermodynamic Control: The Diels-Alder Reaction between DMAD and Bis-furyl Dienes // Journal of Organic Chemistry. American Chemical Society, 2018. Vol. 83, № 8. P. 4840–4850.
2. Kvyatkovskaya E.A. et al. Dehydrobenzene in the Reaction of a Tandem [4+2]/[4+2] Cycloaddition with Linear bis-furyldienes // Chem Heterocycl Compd (N Y). Springer, 2021. Vol. 57, № 9. P. 949–961.
3. Borisova K.K. et al. Diels-Alder reactions between hexafluoro-2-butyne and bis-furyl dienes: Kinetic versus thermodynamic control // Chemical Communications. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 54, № 23. P. 2850–2853.



**Региодивергентный двухстадийный одnoreакторный синтез 4-оксо-1,4-дигидрохинолин-2-ил- и (3-оксоиндолин-2-илиден)метилфосфонатов**  
**Нуждин И.В., Мурашкина А.В., Митрофанов А.Ю., Белецкая И.П.**

Студент, 4 курс специалитета

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

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

В настоящее время фосфоновые кислоты и их производные находят широкое применение в химии материалов, агрохимии, биохимии и биомедицине [1,2]. В связи с этим возрастает интерес к разработке новых методов синтеза производных фосфоновых кислот.

В работе найдено, что инон **1** способен реагировать с ариламинами двумя разными путями. В присутствии комплексов Au(I) в качестве катализаторов образуются продукты присоединения амина к атому углерода, соседнему с карбонильной группой, **2** [3]. Они способны к циклизации в присутствии каталитической системы CuI/Phen и основания с образованием 3-оксоиндолинов **3** (рис. 1).

С другой стороны, при отсутствии катализатора ариламины присоединяются к инону **1** по Михаэлю с образованием соединений **4**, которые подвергаются циклизации с образованием дигидрохинолонов **5** (рис. 1).

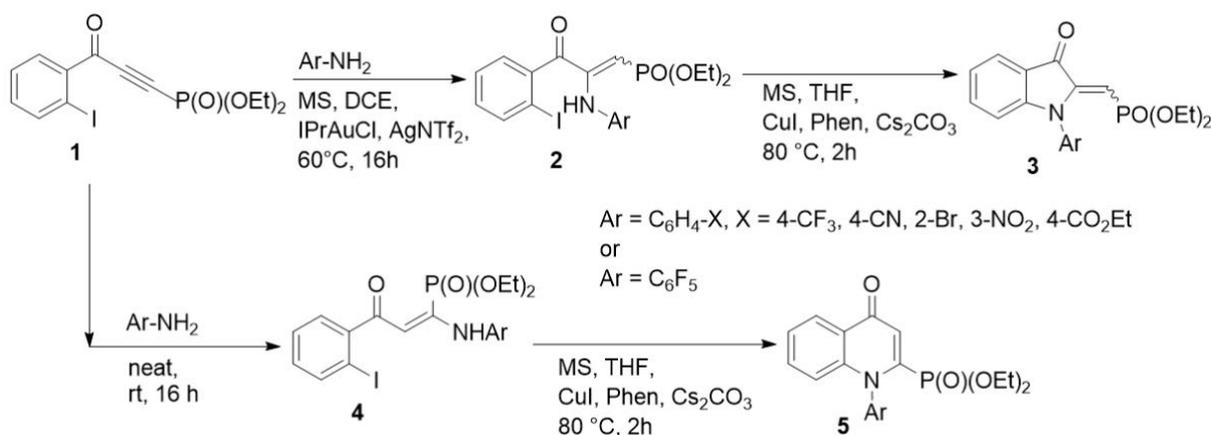


Рис. 1. Синтез (3-оксоиндолин-2-илиден)метилфосфонатов и 4-оксо-1,4-дигидрохинолин-2-ил-фосфонатов

Результатом работы является получение серии соединений с высокими выходами. В дальнейшем планируется изучить их биологическую активность.

### Литература

1. Queffélec C., Petit M., Janvier P., Knight D.A., Bujoli B. Surface modification of plasmonic noble metal-metal oxide core-shell nanoparticles // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. P. 3777–3807.
2. Iaroshenko V. *Organophosphorus Chemistry: From Molecules to Applications*. Wiley, 2019.
3. Mitrofanov A.Yu., Beletskaya I.P. Regiodivergent metal-controlled synthesis of multiply substituted quinolin-2-yl- and quinolin-3-ylphosphonates // *J. Org. Chem.* 2023. Vol. 88. P. 2367–2376.



## Гетероциклизация ацеталсодержащих хлороксиранов с 2-аминопиридинами Овсянников В.О.

Студент, 2 курс магистратуры

МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

ИОХ РАН им. Н.Д.Зелинского, Москва, Россия

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

Нами установлено, что взаимодействия функционализированных ацеталей (**1,2**) с замещенными 2-аминопиридинами (**3**) протекают с образованием ранее неописанных бисгетероциклических систем-пирролоимидазо[1,2-а]пиридинов (**8**). Возможная схема синтеза соединений (**8**) включает образование карбальдегидов[1] (**4**), их взаимодействия с второй молекулой аминопиридина с образованием полуаминалей (**5**). Дальнейшая конденсация последних с хлоркетонами (**2**) и окислительно-восстановительная реакция промежуточных кетоацеталей (**6**), протекающая с образованием гидроксикислот (**7**), приводят к дизайну новых гетероциклических систем. Структура полученных соединений (**8**) доказана методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии и РСА.

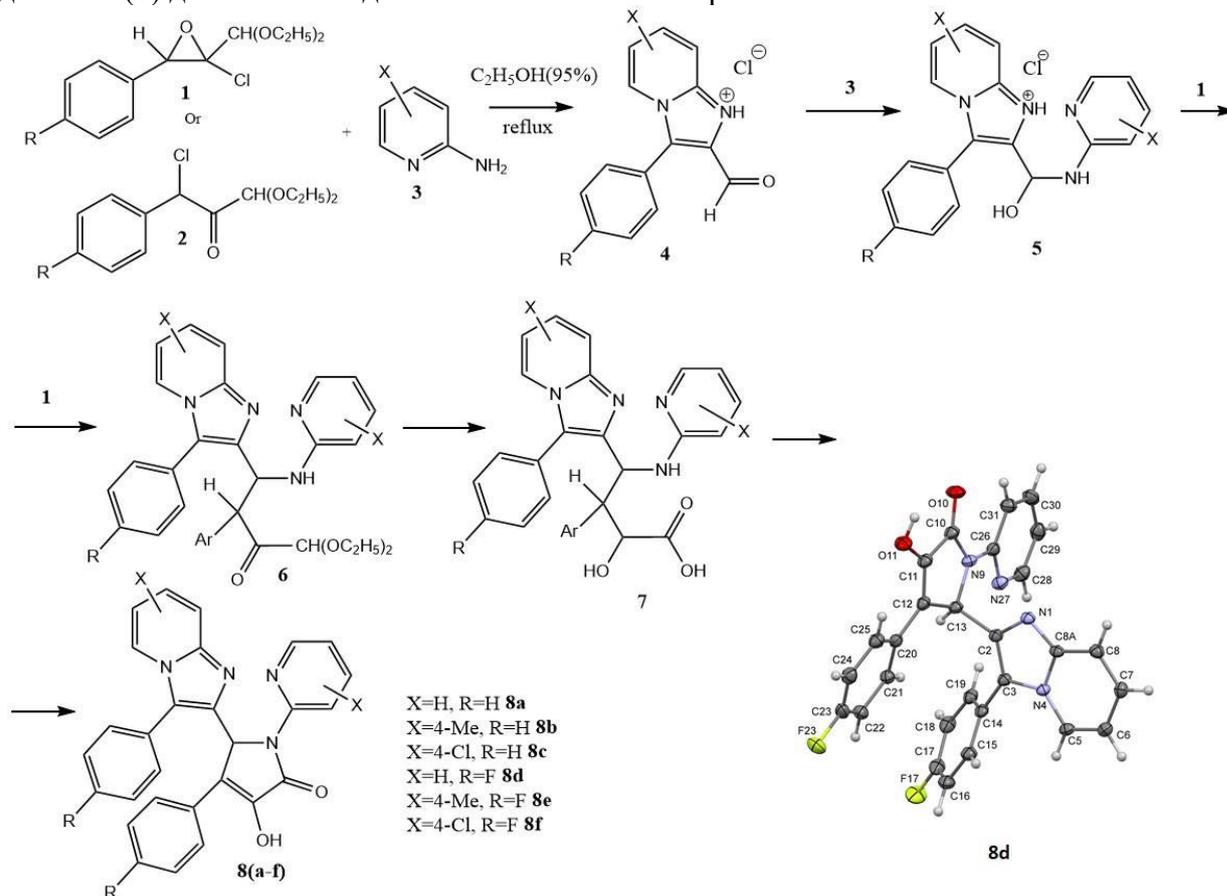


Схема 1. Синтез целевых соединений (**8a-f**)

### Литература

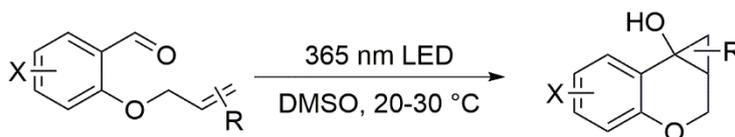
- Guseinov F. I. et al. Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 3-(4-fluorophenyl)-2-formyl-7-methylimidazo [1, 2-a] pyridin-1-ium chloride monohydrate //Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications. – 2023. – Т. 79. – №. 10. – С. 899-904.

**Синтез хромано-кольцевых циклопропанолов путем фотоиндуцированного внутримолекулярного [2+1] - циклоприсоединения 2-аллилоксибензальдегидов.****Опрышко В.Е.<sup>1,2</sup>, Смирнов А.Ю.<sup>2</sup>**

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биоорганической химии им. Академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова, Москва, РоссияE-mail: [victoriaopryshko@mail.ru](mailto:victoriaopryshko@mail.ru)

Циклопропаны являются очень важными исходными компонентами для органического синтеза. Они входят в состав многих природных биологически активных соединений. Существенной подгруппой этого класса веществ являются циклопропанолы, способные в большей мере подвергаться сложным трансформациям благодаря наличию гидроксигруппы. Получение таких веществ нередко сопровождается сложностями, вызванными применением дорогостоящих катализаторов, а также специфическими условиями проведения реакции. В ходе своей работы мы обнаружили ранее неизвестный простой метод синтеза циклопропахроменоолов, осуществленный циклизацией аллиловых производных орто-гидроксibenзальдегидов под действием облучения диодом 365 нм в течение нескольких часов в ДМСО без каких-либо других добавок.



R= H, Me

X= H, Me, F, Cl, Br, I, F<sub>3</sub>C, OCF<sub>3</sub>, COOEt, CN

Данная реакция была исследована с различными замещенными 2-аллилоксибензальдегидами, было установлено, что введение в арильный заместитель электронодонорных заместителей приводит к заметному снижению выхода целевой реакции, тогда как наличие электроноакцепторных заместителей значительно увеличивает выходы целевых циклопропанолов вплоть до почти количественных. Предположительно, реакция протекает по внутримолекулярному радикальному механизму, было проведено несколько подтверждающих механизм экспериментов. Также была показана возможность дальнейших превращений синтезированных нами циклопропанолов для получения других ценных соединений. Результаты работы опубликованы в журнале *Organic & Biomolecular Chemistry*.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10195).*





### [3+2]-Циклоприсоединение циклических нитронов с донорно-акцепторными циклопропенами

Остарков С.Н.<sup>1,2</sup>, Таболин А.А.<sup>2</sup>

Студент, 3 курс специалитета

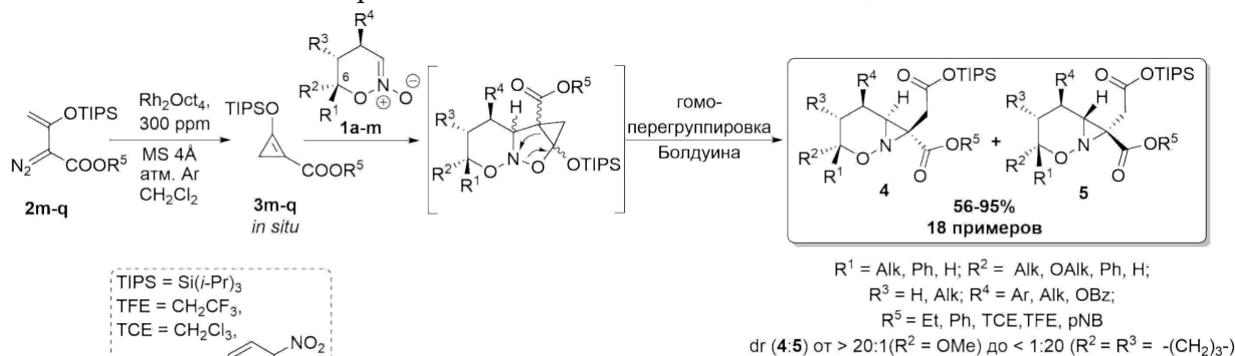
<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

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

Нитроноваты 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.

В данной работе была исследована реакция циклических алкилнитронов **1a-m** с содержащими напряжённую двойную связь донорно-акцепторными циклопропенами, так как для них ранее были описаны аналогичные реакции [3+2]-циклоприсоединения с нитронами [2], а также силлилнитронатами [3]. Используемые циклопропены **3m-q** получали *in situ* из соответствующих предшественников **2m-q**. Наблюдалось образование только двух из восьми возможных диастереомерных продуктов циклоприсоединения. Чтобы продемонстрировать общность реакции и проанализировать влияние структуры субстрата на соотношение диастереомеров была получена с высокими (56-95 %) выходами серия оксаиноазиридинов **4** и **5**, содержащих различные заместители R<sup>1</sup> – R<sup>5</sup>: ароматические, алкильные, алкоксильные. В результате было показано, что определяющее влияние на соотношение диастереомеров **4** и **5** оказывают заместители при шестом атоме оксаинового кольца.



Полученные соединения охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>29</sup>Si, двумерной спектроскопии ЯМР (COSY, HSQC, HMBC, NOESY) и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (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** 110 132693.



**2*H*-азирины как источник стабильных 2-азааллильных анионов в синтезе высокофункционализированных 2*H*-пирролов****Павленко Ю.И., Агафонова А.В., Новиков М.С.**

Студент, 3 курс бакалавриата

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

E-mail: [juliapavlenko12@gmail.com](mailto:juliapavlenko12@gmail.com)

2-азааллильные анионы – удобные синтетические блоки, широко используемые в органическом синтезе для создания C–C связей. Характерные для азааллильных анионов превращения – реакции алкилирования, Pd-катализируемого арилирования, альдольной конденсации – позволяют получать оптически активные аминокислоты, амины и α-аминоспирты. Помимо этого, способность азааллильных анионов вступать в реакции циклоприсоединения позволяет эффективно применять их в синтезе различных азотсодержащих гетероциклов. [1, 2]

В настоящее время азааллильные анионы преимущественно генерируют *in situ* из иминов посредством их депротонирования или Li-Sn-обмена [3], что делает актуальным поиск альтернативных подходов к их получению. Нам удалось предложить новый метод синтеза солей азааллильных анионов из производных 2-галоген-2*H*-азиринов-2-карбоновых кислот. Оказалось, что последние способны раскрываться по C<sup>2</sup>–C<sup>3</sup> связи цикла под действием триметилсилилцианида (Me<sub>3</sub>SiCN) в присутствии тетрабутиламмоний фторида (Bu<sub>4</sub>NF) с образованием соответствующих стабильных солей (схема 1).

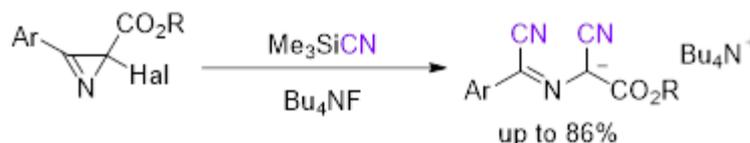
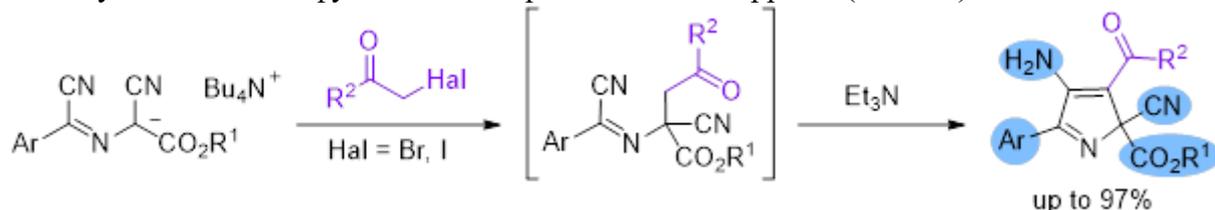


Схема 1. Получение солей азааллильных анионов

Получаемые соли реагируют с фенолбромидами и иодидами, давая продукты алкилирования, которые при дальнейшем добавлении основания селективно циклизуются в высокофункционализированные 2*H*-пирролы (схема 2).

Схема 2. Циклизация в 2*H*-пирролы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00115). Авторы выражают благодарность сотрудникам РЦ СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» за помощь в выполнении работы.

**Литература**

1. Shirakawa S., Maruoka K. Recent developments in asymmetric phase-transfer reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. Vol. 52, № 16. P. 4312–4348.
2. Pusch S., Opatz T. A photochemical one-pot three-component synthesis of tetrasubstituted imidazoles // *Org. Lett.* 2014. Vol. 16, № 20. P. 5430–5433.
3. Tang S. et al. 2-Azaallyl Anions, 2-Azaallyl Cations, 2-Azaallyl Radicals, and Azomethine Ylides // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118, № 20. P. 10393–10457.

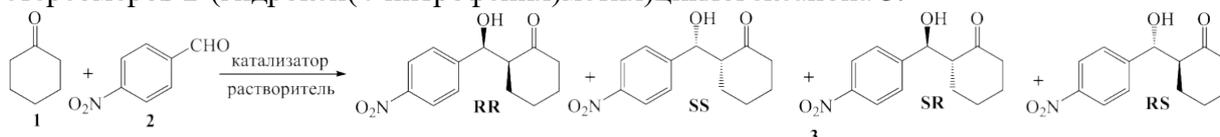
**Реакция альдольной конденсации  
в оптимизированных условиях микрожидкостного потока**  
**Павлов П.А., Сык Ч., Кочетков К.А., Ощепков М.С.**

Аспирант, 4 год обучения

Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, кафедра химии и технологии биомедицинских препаратов, Москва, Россия

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

На сегодняшний день большой интерес представляют микрожидкостные технологии, особенно в ассиметрическом катализе. Особый интерес представляет стереоселективная реакция альдольной конденсации как эффективный метод образования С-С связи. Для изучения используемых катализаторов и влияния условий реакции на стереоселективность и выход была рассмотрена альдольная конденсация циклогексанона **1** с п-нитробензальдегидом **2**, приводящая к образованию смеси из 4-х стереомеров 2-(гидрокси(4-нитрофенил)метил)циклогексанона **3**.



Цель работы: разработка оптимальных условий синтеза гидроксикетона **3** в микрожидкостном реакторе с использованием аминокислот.

Поиск оптимальных условий проводился путем варьирования используемых катализаторов, скорости потока и температуры. Наибольшая энантиоселективность при использовании L-Pro наблюдалась при  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  для преимущественно образующегося (SR)-энантиомера (94 % ee) в главном анти-диастереомере. При повышении температуры наблюдалось уменьшение энантиоселективности процесса (Рис. 1А).

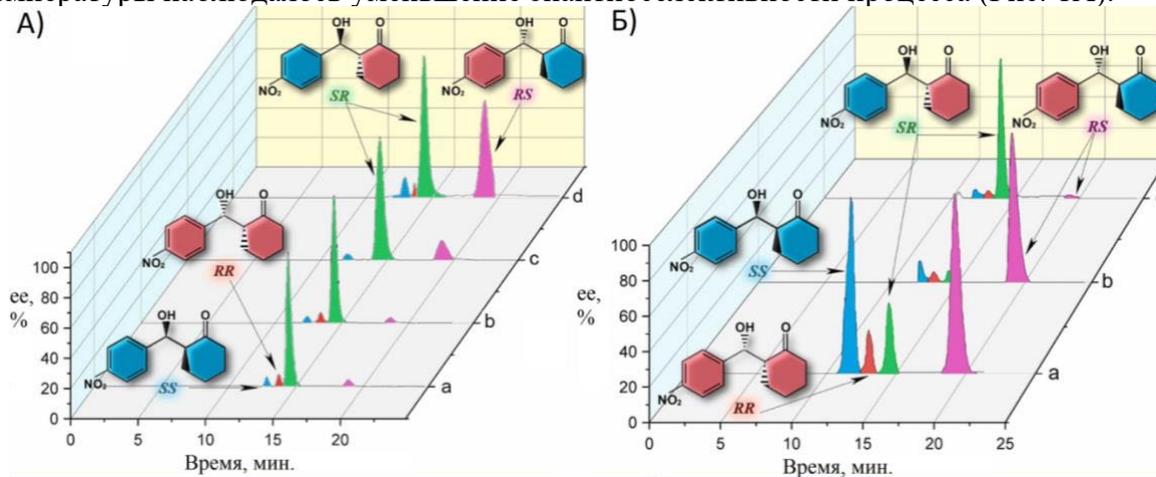


Рис.1 Стереизомеры **3**, образующиеся при использовании катализаторов. А) L-Pro. а)  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  (94 % ee), б)  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (93 % ee), в)  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (92 % ee), г) DL-Pro при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (91 % ee); Б) а) L-His (54 % ee), б) D-Val (92 % ee), в) L-tert-Leu (98 % ee), время реакции 15 минут.

Среди других аминокислот: D-Val, L-His, L-tert-Leu (рис. 1Б) наибольшую энантиоселективность показала стерически более затрудненная аминокислота L-tert-Leu. При  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  энантиоселективность достигает 97 % для (SR)-энантиомера. При более низких температурах ( $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), как и в случае с L-Pro, энантиоселективность процесса повышается до 98 % ee.

Установлено, что микрофлюидный метод в оптимальных условиях обеспечивает высокую энантиоселективность процесса и выход продукта за существенно более короткое (более чем на порядок) время.

## Реакции третичных фосфинов с этиловым эфиром монобромуксусной кислоты

Паденко А. В., Романов С. Р., Бахтиярова Ю. В., Галкина И. В.

Студент, 5 курс специалитета

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Казань, Россия

E-mail: [AVPadenko@stud.kpfu.ru](mailto:AVPadenko@stud.kpfu.ru)

В рамках данной работы были синтезированы четвертичные фосфониевые соли на основе третичных фосфинов различной структуры и этилового эфира монобромуксусной кислоты (Схема 1 и 2) [1].

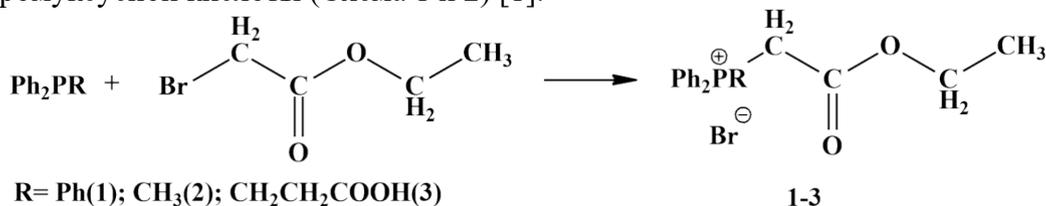


Схема 1.

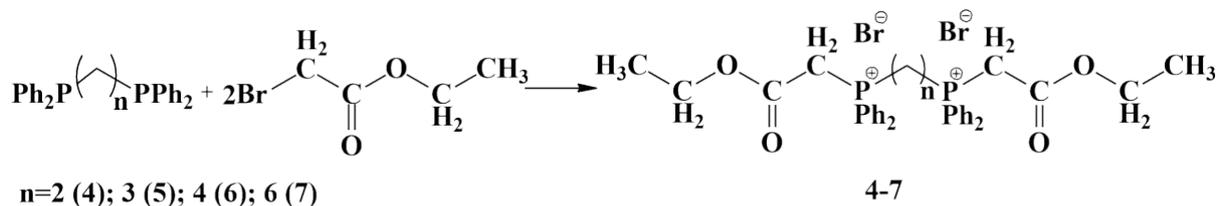


Схема 2.

Для некоторых соединений удалось вырастить хорошие монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (Рис. 1 и 2).

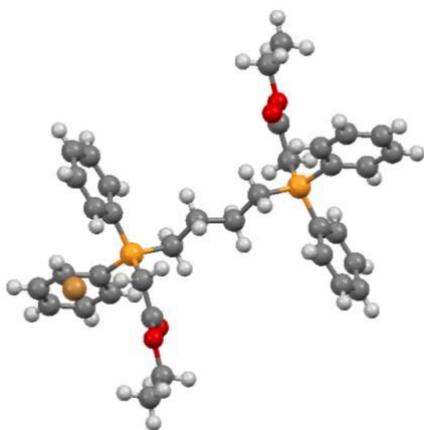


Рис.1 Молекулярная структура бутан-1,4-диилбис((2-этокси-2-оксоэтил)дифенилфосфония) бромид

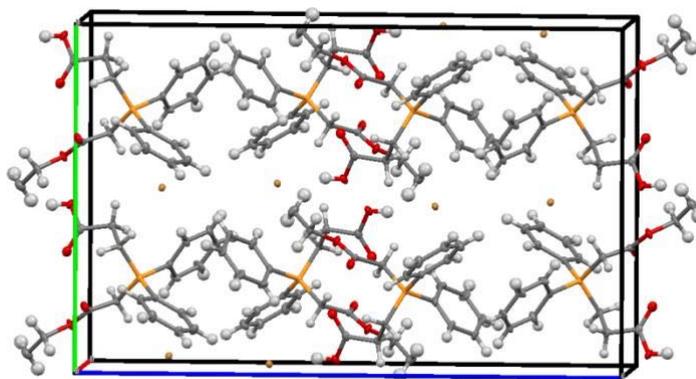


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки (2-карбоксиил)(2-этокси-2-оксоэтил)дифенилфосфония бромид

Работа выполнена за счет средств субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, №FZSM-2023-0020).

### Литература

1. Silvia Mazzega Sbovata Synthesis and coordination of the bifunctionalized ylides  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n(\text{Ph})_2\text{P}=\text{CHCOOMe}$  ( $n = 1, 2$ ) and ketenylidene  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2(\text{Ph})_2\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  to Pd and Pt complexes / Augusto Tassan, Giacomo Facchin // *Inorganica Chimica Acta* 361 (2008) 3177–3183.

## *In situ* генерация гетероциклических иминов с помощью тандема реакций Штаудингер/аза-Виттиг и многокомпонентные реакции с их участием Пармонова П.С., Лебедев Р.Е., Дарьин Д.В., Бакулина О.Ю.

Аспирант, 1 год обучения

Санкт-Петербургский Государственный университет, Институт Химии,  
Санкт-Петербург, Россия

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

Азотсодержащие гетероциклические соединения представляют огромный интерес в контексте создания биологически-активных малых молекул для нужд современной медицины. Действительно, на сегодняшний день более половины всех одобренных на рынке препаратов содержат по крайней мере один азотсодержащий гетероцикл. В связи с этим, крайне востребованным остаётся поиск новых протоколов их синтеза. Одним из интересных направлений в этой области являются многокомпонентные реакции (МКР) с участием иминов. В свою очередь, имины, как правило, получают с помощью конденсации карбонильных соединений с первичными аминами. Тем самым круг получаемых продуктов существенно ограничен разнообразием и доступностью исходных молекул. Одним из альтернативных подходов является генерация иминов *in situ*, позволяющая вводить их в дальнейшие превращения без стадии выделения. В частности, в нашей лаборатории активно изучается тандем реакций Штаудингера и аза-Виттига, позволяющий генерировать имины из карбонильных субстратов и азидов в присутствии трифенилфосфина. Так, данный подход был применён нами для *in situ* получения иминов, содержащих бензконденсированные окса-, тиа и диазепиновые фрагменты [1]. Данные имины были успешно введены в синтез  $\beta$ -лактамов по Штаудингеру и реакцию Кастаньоли-Кушмана с получением полициклических структур, включающих  $\delta$ -лактамный фрагмент [2].

В данной работе ранее разработанный нами протокол был расширен на имины с гетероциклической основой (Схема 1). Так, путём восстановления генерируемых *in situ* иминов, нами были синтезированы амины, включающих пиррольный, имидазольный, индольный и некоторые другие гетероциклические фрагменты. Помимо этого, субстраты такого типа были успешно введены в различные МКР: реакции Уги, азидо-Уги и Кастаньоли-Кушмана с получением азотсодержащих полигетероциклов.



Схема 1. Общая синтетическая схема исследования

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров МРМИ, МАСВ, и РДМИ, а также Криогенного отдела Научного парка СПбГУ при поддержке гранта РНФ №19-75-30008.

### Литература

1. Paramonova P. et al. *In situ* generation of imines by the Staudinger/aza-Wittig tandem reaction combined with thermally induced Wolff rearrangement for one-pot three-component  $\beta$ -lactam synthesis // *Org. Biomol. Chem. Royal Society of Chemistry*, 2022. Vol. 20, № 48. P. 9679–9683.
2. Lebedev R. et al. One-pot sequence of Staudinger/aza-Wittig/Castagnoli–Cushman reactions provides facile access to novel natural-like polycyclic ring systems // *Molecules*. 2022. Vol. 27, № 23. P. 1–16.



## Новый метод одnoreакторного синтеза азобензолов в слабнокислой среде и его оптимизация

Пахомов Е.А., Калинин А.Е.

Студент, 2 курс магистратуры

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет, ИШНПТ,  
НОЦ Кижнера, Томск, Россия

E-mail: [ear50@tpu.ru](mailto:ear50@tpu.ru)

Азобензолы – класс органических веществ, которые исторически используются в качестве красителей и лекарственных веществ [1]. Однако в последнее время особые свойства молекул азобензолов, такие как способность переключаться между E и Z-изомерными формами под действием света [2], представляют обширный интерес в областях нано- и биотехнологии [3, 4].

В данной работе нам удалось разработать и оптимизировать новый метод одnoreакторного синтеза азобензолов в слабнокислой среде из анилинов и фенолов в уксусной кислоте или гексафторизопрпропаноле (ГФИП) в присутствии трет-бутил нитрита с выходом от 65 до 99% в зависимости от анилина. Показано, что вместо трет-бутил нитрита возможно применять более дешевый нитрит натрия с сопоставимыми выходом и временем реакции.

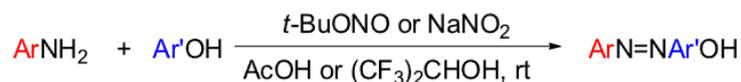


Рис 1. Общая схема одnoreакторного синтеза азобензолов

Предприняты успешные попытки масштабирования метода (на синтез 3 грамма, выход 63%). Успешно осуществилось приближение метода к «зеленой» химии на примере реакции п-нитроанилина с 2-нафтолом в смеси уксусной кислоты с водой в соотношении 60:40 объемных % (выход 77%), при этом продукт реакции отделялся фильтрованием, а к полученному фильтрату прибавляли новую порцию п-нитроанилина, 2-нафтола и нитрита и реакция повторялась еще раз. Во второй раз продукт выделяли с выходом 76%. Данный результат наглядно показывает возможность существенного сокращения расхода уксусной кислоты. Исследована стабильность и время жизни *in situ* сгенерированного диазониевого катиона в растворе уксусной кислоты, причем для катиона из п-нитроанилина время жизни составило 9 дней, а для катиона из анизидина – 13 дней, что согласуется с теоретическими представлениями о стабильности диазониевых солей.

С помощью метода газовой хроматографии с масс-спектрометрией показано, что в предложенном методе реакция азосочетания практически полностью подавляет проходящую параллельно с ней реакцию нитрозирования фенола. Так, в отсутствие п-нитроанилина в смеси фенола, уксусной кислоты и т-бутил нитрита весь фенол переходит в нитрозофенол за 2 часа, в то время как в присутствии п-нитроанилина уже через полчаса 90% всего фенола вступает в реакцию азосочетания, а по окончании реакции суммарное количество нитрозо-производных фенола относительно первоначального количество исходного вещества в смеси составляет меньше 1%.

### Литература

1. Shah H. U. R. et al Synthetic routes of azo derivatives: A brief overview // Journal of Molecular Structure. - 2021. – Vol. 1244, P. 1 – 20
2. Burdette Sh. et. al. Photoisomerization in different classes of azobenzene // Chem. Soc. Rev.. - 2012. –Vol. 41. - P. 1809-1825.
3. Kiraly B. et. al. Molecular machines drive smart drug delivery // Nanomedicine. - 2010. - №9. - P. 1309 – 1312.
4. Wu Zh. et. al. Photoregulation between small DNAs and reversible photochromic molecules // Biomater. Sci. - 2019. –Vol. 7. - P. 4944 – 4962.





## Синтез производных пиллар[5]арена, содержащих фрагменты ломефлоксацина

*Пергат А. В., Александрова Ю. И., Шурник Д.Н., Стойков И. И.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

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

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

Бактериальная резистентность стала серьезной глобальной угрозой для эффективного лечения инфекционных заболеваний, оказывая отрицательное влияние на общественное здоровье и затрудняя борьбу с инфекционными заболеваниями, не поддающимися лечению существующими антибиотиками. В литературных источниках предложены различные механизмы, благодаря которым бактерии приобретают устойчивость к действию антибиотиков.

Пилларарены являются важными макроциклическими рецепторами и до сих пор активно изучаются с целью выявления их закономерностей структура-свойство. В последние десятилетия большое внимание уделяется их применению в материаловедении, биомиметической химии и биологии, их синтетической универсальности, способности к молекулярному распознаванию различных биологических субстратов, процессам их самосборки и формирования супрамолекулярных архитектур. Пилларарены с антибактериальной активностью открывают новые возможности для разработки более эффективных антибактериальных препаратов, методов лечения и технологий для борьбы с бактериальной резистентностью. По сравнению с другими подходами к изготовлению антибактериальных средств новые антибактериальные материалы на основе пиллар[5]арена обеспечивают контролируемое, направленное и сочетанное действие препарата с высокой эффективностью.

В связи с этим, мы предлагаем концепцию включения фармакофорного фрагмента антибиотика в структуру пиллар[5]арена с целью понижения его цитотоксичности, увеличения биодоступности и пролонгации действия. В качестве модифицируемого фармакофорного фрагмента был выбран антибиотик второго поколения - ломефлоксацина гидрохлорид. Целью данного исследования является синтез ломефлоксациновых производных пиллар[5]арена в качестве потенциальных антимикробных средств. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи: выбор препаратов для исследования, разработка методов синтеза ломефлоксациновых производных пиллар[5]арена, оценка их активности против различных видов бактерий, изучение механизма действия препаратов на бактериальные клетки и сравнение их эффективности с другими антибиотиками.

Для достижения поставленной цели в четыре стадии из коммерчески доступного ломефлоксацина был получено монопроизводное пиллар[5]арена, обладающее потенциальными антимикробными свойствами. Структура полученных соединений была подтверждена и охарактеризована с помощью современных физических методов (ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопия, ESI и MALDI масс-спектрометрия).

Таким образом, в результате исследования удалось ввести фармакофорный фрагмент в структуру макроцикла для дальнейшего конструирования антибактериальных материалов, обладающих низкой токсичностью и направленным действием.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №22-73-10166.*





## Метод синтеза 4,4'-бис-(4-гидроксистирил)-2,2'-бипиридина и 4-(4-карбоксистирил)-4'-метил-2,2'-бипиридина без растворителя и катализатора

**Петин А.В.**

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*ФФФХИ, Москва, Россия*

*ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия*

*E-mail: pvo73a@gmail.com*

Производные стирилбипиридина проявляют биологическую активность, включая противогрибковую и противоопухолевую. Кроме того, они и их металлокомплексы могут использоваться в качестве фотосенсибилизаторов, в том числе для фотодинамической терапии [1]. Наиболее распространенным методом их синтеза является конденсация метилбипиридина с альдегидом в присутствии уксусного ангидрида, ЛДА или t-BuOK. Синтез производных гетероциклов в отсутствие растворителей позволяет сократить время, энергозатраты, расходы на реактивы и количество отходов, а также избежать трудоемких процедур выделения продуктов реакции.

В данной работе разработан удобный метод синтеза производных стирилбипиридина из 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина и соответствующего альдегида без растворителя и катализатора. Строение полученных соединений подтверждено с помощью одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии.

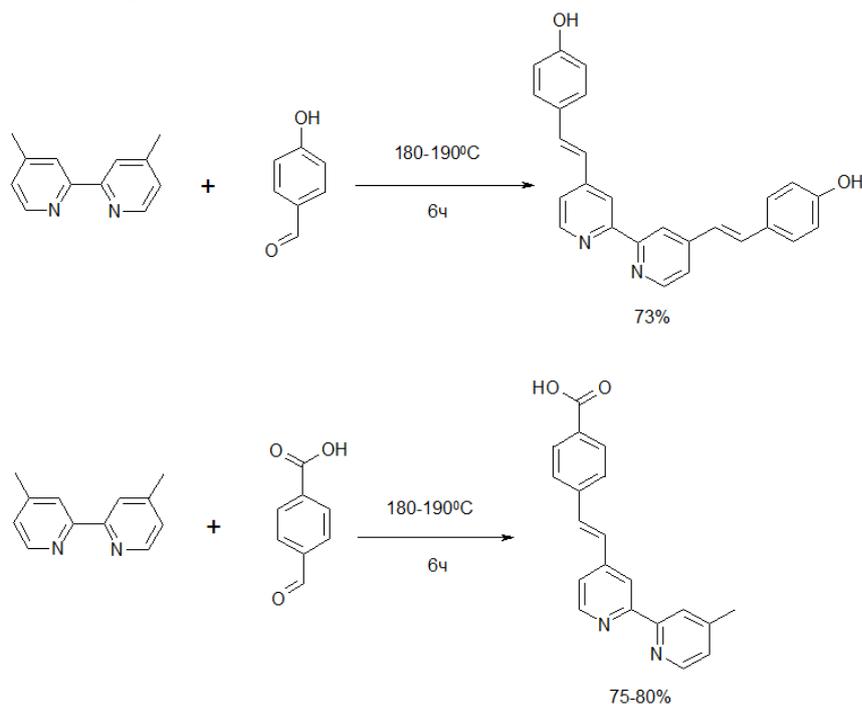


Схема 1. Синтез гидрокси- и карбокси-стирилбипиридинов

Работа выполнена по теме Государственного задания № Государственной регистрации 124013000686-3.

### Литература

1. Johannes Karges, Rationally designed ruthenium complexes for 1- and 2-photon photodynamic therapy// Nature commun., 2020, 11, 3262.



**Первые макроциклические фенантролиндиамиды на основе  $\alpha,\omega$ -алкандиаминов****Петров В.С., Зонов Р.В., Лемпорт П.С., Ненайденко В.Г.**

Аспирант, 2 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [vs.petrov25@gmail.com](mailto:vs.petrov25@gmail.com)

Макроциклические соединения, содержащие фрагмент 1,10-фенантролина находят широкое применение в различных областях координационной химии благодаря ценным свойствам, которые это гетероциклическое ядро привносит в структуру. Например, на основе 1,10-фенантролина разрабатываются новые флуоресцентные хемосенсоры для катионов металлов. [1]

Ранее нами были получены 24-членные макроциклические диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, в которых фрагменты 1,10-фенантролина связаны пиперазиновыми линкерами. Эти макроциклы оказались эффективными лигандами для селективного связывания  $f$ -элементов. [2]

В данной работе нами синтезированы макроциклические фенантролиндиамиды на основе  $\alpha,\omega$ -алкандиаминов различной длины и дихлорангидрида 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, а также её 4,7-дихлорзамещённого аналога.

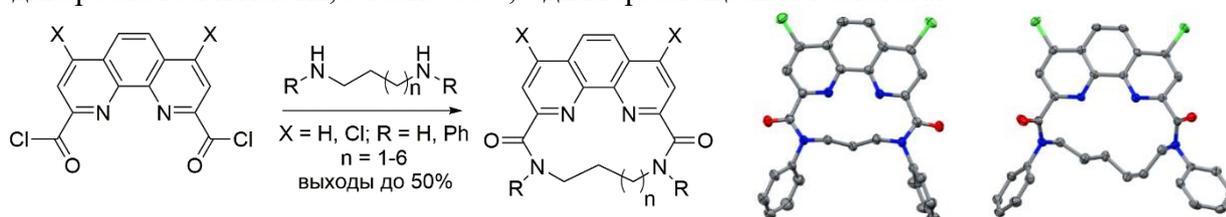


Схема 1. Синтез макроциклических фенантролиндиамидов

Варьирование заместителей в 4,7-положениях фенантролина позволяет настраивать основность гетероциклических атомов азота и координационные свойства лигандов. Так, исходя из 4,7-дихлорзамещённых макроциклов (электроноакцепторные заместители) получены примеры макроциклов, содержащих в 4,7-положениях пирролидиновые (электронодонорные) заместители.

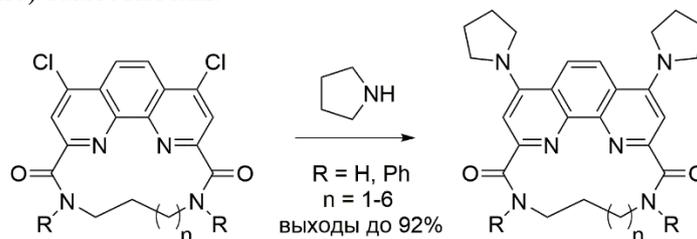


Схема 2. Модификация 4,7-дихлорзамещённых макроциклических фенантролиндиамидов

Строение макроциклических соединений исследовано как спектральными методами, так и методом РСА. Проведены предварительные квантово-химические расчеты стабильности комплексов полученных макроциклов с  $d$ -элементами. В настоящее время продолжают исследования координационных свойств полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант №21-73-10067

**Литература**

1. Bencini, A. et al. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 (17), 2096–2180.
2. Lemport, P. S. et al. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, 24 (12), 10261.



## Синтез спиросоединений реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения к производным N,N-дизамещенных имидазолонов

Петровская Л.М. И.А., Кузнецова Ю.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

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

Реакция 1,3-диполярного присоединения с участием имидазолидиновых производных, содержащих экзоциклические двойные связи, является удобным методом создания спиро-конъюгированных молекул, которые потенциально могут проявлять противоопухолевую активность. Другими словами, реакция 1,3-диполярной циклоприсоединения позволяет получать спиро-конъюгированные соединения, содержащие несколько гетероциклических фармакофорных фрагментов в одной молекуле, при этом ограничение конформационной подвижности синтезируемых молекул позволяет зафиксировать требуемое пространственное положение важных заместителей в молекуле [1-3], что предполагает наличие заметных цитотоксических свойств в полученных соединениях и, следовательно, получение таких молекул интересно не только с точки зрения органической химии, но и медицинской химии.

[2+3]-циклоприсоединение показало себя вариативным и атомоэкономичным методом создания спиросочлененных соединений, содержащих в составе пятичленный фрагмент, который в случае производных имидазолонов показано обладает широким спектром биологической активности. Была проведена серия синтезов, исследующих возможность получения спиросочлененных имидазолидиновых структур, результаты которой представлены в схеме 1.

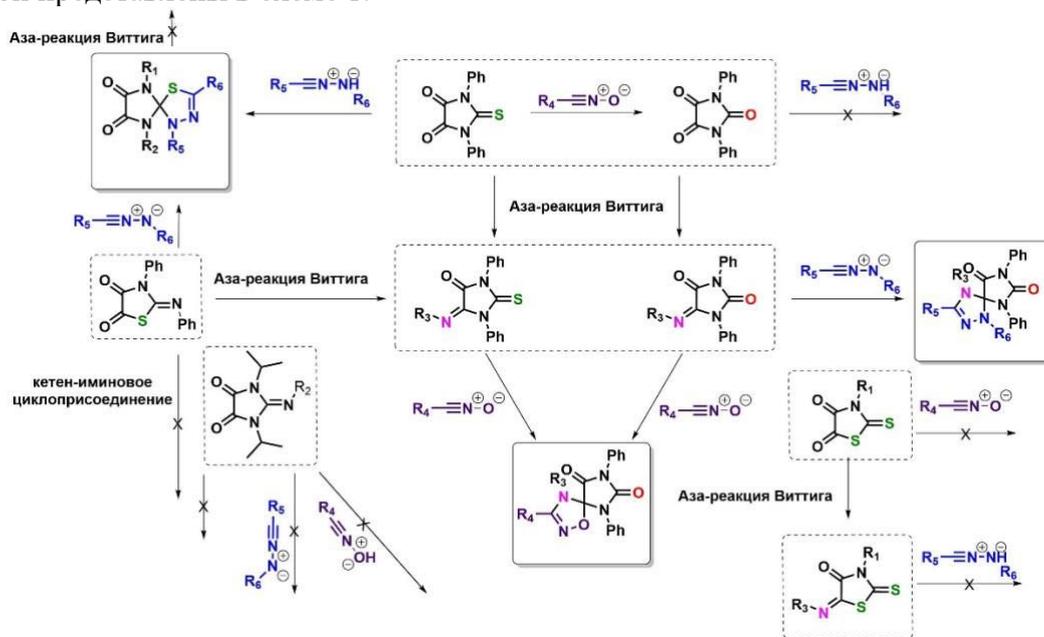


Схема 1. Реакционная способность производных гидантоинов в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения.

### Литература

1. Kuznetsova J. V. et al. [3+2]-Cycloaddition of Nitrile Imines to Parabanic Acid Derivatives—An Approach to Novel Spiroimidazolidinediones // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. Vol. 25, № 1. P. 18.
2. Filkina M.E. et al. Regioselective Cycloaddition of Nitrile Imines to 5-Methylidene-3-phenyl-hydantoin: Synthesis and DFT Calculations // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. Vol. 24, № 2. P. 1289.
3. Ivanenkov Y.A. et al. Synthesis and Biological Evaluation of Novel Dispiro-Indolinones with Anticancer Activity // *Molecules.* 2023. Vol. 28, № 3. P. 1325.





## Ионные жидкости на основе солей имидазолия как перспективные экстрагенты и разбавители в экстракционных системах для разделения *f*-элементов

Петухова А.А., Герасимов М.А.

Аспирант, 1 год обучения

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

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

Ионные жидкости – соли органических соединений, жидкие при комнатной температуре. Главным преимуществом данного класса соединений, помимо высокой полярности, низкой летучести и термостабильности, является возможность варьирования структуры составляющих компонентов (катиона и аниона) для изменения физических и химических свойств. В зависимости от строения ионные жидкости могут обладать различными электрохимическими, диффузионными, полупродниковыми и экстракционными свойствами.

Ионные жидкости представляют интерес в качестве составляющей экстракционных систем для разделения *f*-элементов. Этот тип соединений, может выступать в качестве растворителя для лиганда. Однако в некоторых случаях, ионная жидкость может быть задействована как экстрагент. Благодаря этим свойствам, данный класс соединений является перспективным для применения в радиохимической практике. Однако, большим ограничением работы с ионными жидкостями является их высокая вязкость.

В ходе данной работы были получены ионные жидкости на основе имидазолия с различными алкильными заместителями при атомах азота. Наличие нескольких атомов азота позволило модифицировать структуру по двум положениям. Для получения катионной части имидазольные фрагменты подверглись реакциям алкилирования (Схема 1).

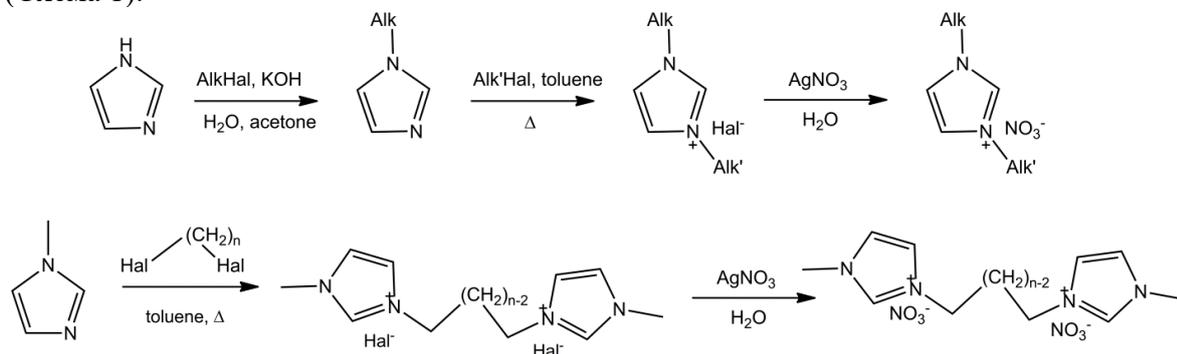


Схема 1. Синтез ионных жидкостей на основе имидазола.

В зависимости от используемого аниона и структуры катиона в составе ионной жидкости, были получены как гидрофобные, так и гидрофильные ионные жидкости. Ионные жидкости на основе метилимидазола с галогенидами преимущественно растворимы в воде. Однако, замена анионной части на бис(трифлат)амид ( $\text{NTf}_2^-$ ) позволяет получать гидрофобные соединения.

Также было замечено, что при увеличении длины алкильных заместителей (бутил, гексил, октил и т.д.) наблюдается увеличение липофильности соединений. Все полученные ионные жидкости были охарактеризованы ЯМР-спектроскопией.

Проведено исследование нескольких ионных жидкостей в экстракционных системах для  $^{241}\text{Am}/^{152}\text{Eu}$ . Экстракционные системы, содержащие ионные жидкости с бис(трифлат)амидом в качестве противоиона обладают высокими коэффициентами распределения для  $^{241}\text{Am}$  и  $^{152}\text{Eu}$  178,75 и 33,16 (более чем в 3 раза превышает показатели для описанных систем). Однако, коэффициент разделения пары  $^{241}\text{Am}/^{152}\text{Eu}$  с бутильным заместителем меньше, чем с октильным (5,39 и 14,74), что отражает зависимость селективности извлечения ионов металлов от строения радикала при атоме азота имидазольного фрагмента.

Работа поддержана РФФ (грантовое соглашение №20-73-10076).



## Новые аннелированные олигомеры донорно-акцепторного строения: синтез и исследование взаимосвязей структура-свойства

Полетавкина Л.А., Дядищев И.В., Свидченко Е.А., Перегудова С.М., Лупоносов Ю.Н.

Аспирант, 2 года 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)

Органические полупроводниковые материалы разрабатываются и исследуются очень активно, открывая возможности развития многих современных областей науки и техники. До проведения синтеза новых веществ крайне важно грамотно продумать их структуру, так как от нее будут зависеть не только проводящие и электрохимические свойства будущих соединений, но и их фазовое поведение, растворимость, способность к определенным видам упаковки в кристалле, что влияет на электрические характеристики и возможность создания устройств на их основе[1]. Структуры, представленные сочетанием электронно-донорных (Д) и электронно-акцепторных (А) частей (Д-А), весьма интересными, поскольку варьирование различных по силе и природе Д и А единиц делает возможным контролировать в широком диапазоне молекулярные энергетические уровни, добиваясь нужных свойств у получаемых соединений[2]. Особо интересны органические молекулы, состоящие из конденсированных гетероароматических звеньев. Поскольку жесткая структура таких соединений обеспечивает  $\pi$ -сопряжение с хорошей проводимостью, высокую устойчивость к окислению и плотную молекулярную упаковку[3].

Получен ряд полупроводниковых олигомеров Д-А структуры (Рис. 1.), которые в своей основе имеют донорные гетероароматические единицы: широко известный бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен [4] и индол[3,2-*b*]индол; акцепторные функциональные группы (кето- и дициановинильная); бензольные и тиофеновые сопряженные  $\pi$ -спейсеры в качестве соединения между Д и А частями молекул.

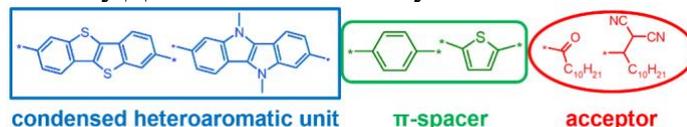


Рис. 1. Схематичная структура олигомеров

В работе будут представлены схемы синтеза новых олигомеров и результаты исследований электрохимических, оптических и термических свойств, фазового поведения веществ. На основании полученных данных будут выявлены и представлены взаимосвязи между структурой и свойствами полученного ряда олигомеров, а именно, как замена отдельных частей молекулы влияет на конечные свойства. Будет проведена оценка перспектив применения полученных материалов в приложениях органической электроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (FFSM-2021-0005).

### 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. Vol. 4. P. 66-77.
2. Toshiki H. and Takehiko M. Small-molecule ambipolar transistors // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. Vol. 24. P. 9770-9806.
3. Zhang W., Liu Y., Yu G. Heteroatom Substituted Organic/Polymeric Semiconductors and their Applications in Field-Effect Transistors // *Advanced Materials*. 2014. Vol. 26. P. 6898-6904.
4. Fedorenko R.S., Kuevda A.V., Trukhanov V.A., Konstantinov V.G., Sosorev A.Yu., Sonina A.A., Kazantsev M.S., Surin N.M., Grigorian S., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Yu. Luminescent High-Mobility 2D Organic Semiconductor Single Crystals // *Adv. Electron. Mater.* 2022. Vol. 8. P. 2101281.

## Самособирающиеся производные клозо-декабората $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ . Синтез и физико-химические свойства

Поморцева К.И.

Студент, 5 курс специалитета

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

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

Клозо-декаборат  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  – это кластерное соединение бора, обладающее уникальными свойствами и строением, перспективное для бор-нейтронозахватной терапии рака (БНЗТ). Основной проблемой внедрения БНЗТ в клинику является низкая биодоступность борсодержащих соединений и отсутствие у них избирательности в отношении опухолевых клеток. Поэтому перспективным направлением является разработка систем доставки соединений бора с избирательным накоплением в опухолевых тканях и клетках. Интересный подход к созданию систем доставки противоопухолевых препаратов – это получение амфифильных конъюгатов лекарственных средств с природным тритерпеном – скваленом, которые способны к образованию в водных средах устойчивых самособирающихся наноассоциатов.

Задачей работы было получение амфифильных конъюгатов клозо-декабората со скваленом, способных к самоассоциации в воде и буферных растворах.

Производные клозо-декабората были получены по схеме 1 в соответствии с описанной методикой [1].

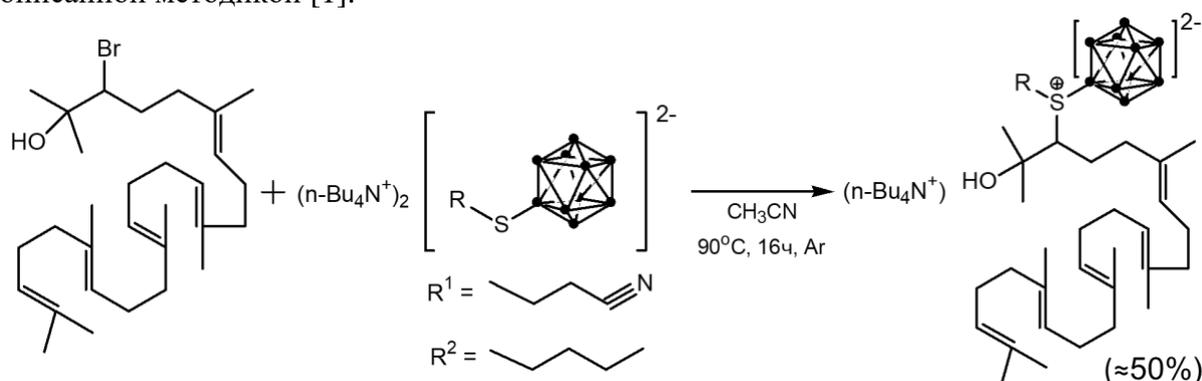


Схема 1. Синтез скваленированных производных клозо-декабората

Для полученных конъюгатов была исследована способность к формированию самособирающихся наноассоциатов, которые получали методом наноосаждения и охарактеризовывали по среднему гидродинамическому диаметру, распределению по размерам и дзета-потенциалу сразу после получения и после хранения (Табл. 1).

Таблица 1. Характеристики наноассоциатов  $(n-Bu_4N)[2-B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)C_{30}H_{51}O]$

Время, дни	Среда	Z-Average, нм	PDI	Zp, мВ
1	Вода	186,6 ± 1,5	0,068 ± 0,010	- 42,1 ± 0,5
1	PBS	182,2 ± 0,8	0,076 ± 0,024	- 28,0 ± 0,4
30	Вода	189,9 ± 2,8	0,065 ± 0,021	- 42,5 ± 0,7
30	PBS	192,6 ± 4,0	0,084 ± 0,008	- 33,5 ± 0,6

Были получены конъюгаты на основе клозо-декабората и сквалена, которые способны к образованию стабильных самособирающихся наноассоциатов размером около 180-200 нм, которые могут быть интересны для дальнейшего изучения их накопления в клетках.

Автор выражает благодарность руководителям Калистратовой А.В. и Кубасову А.С. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 23-73-00082.

### Литература

1. Kubasov A.S. et al. Theoretical and experimental comparison of the reactivity of the sulfanyl-closo-decaborate and sulfanyl-closo-dodecaborate anions and their mono-S-substituted derivatives // Polyhedron. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 206. P. 1–10.

**Биметаллические комплексы природных хлоринов для биомедицинского применения****Попов А.А., Сущенко Е.В., Анисеев А.К., Минаков Д.А., Васильчиков И.М.**

Аспирант, 4 год обучения

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.

E-mail: [alexander.p.tmb@gmail.com](mailto:alexander.p.tmb@gmail.com)

В настоящей работе была изучена возможность получения биметаллических комплексов хлоринов, содержащих два различных металла в составе тетрапиррольного макроцикла и на его периферии. Способ получения таких соединений включал в себя обработку терпиридин-содержащего хлорина **1** ацетатом цинка с последующим добавлением  $\text{FeCl}_2$  к реакционной массе без выделения промежуточного цинкового комплекса (Рис. 1А), при этом наблюдали замещение атома цинка на атом железа в терпиридиновом фрагменте.

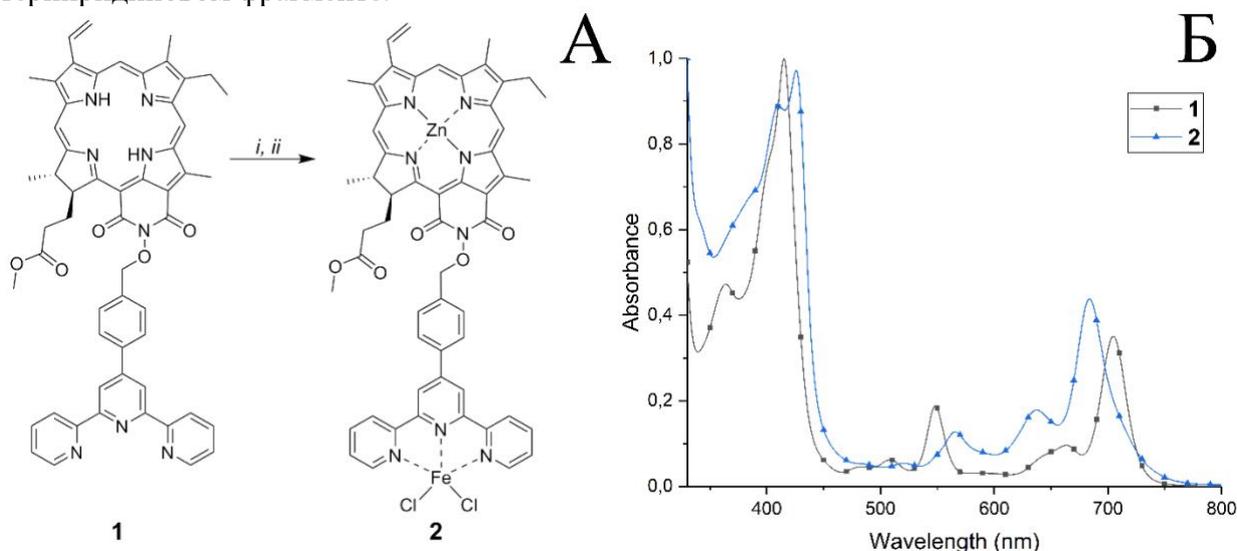


Рис. 1. А Схема синтеза биметаллических комплексов хлоринов. Реагенты и условия: *i* –  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ; *ii* –  $\text{FeCl}_2$ , ацетон, 5 ч. Б Спектры поглощения соединений **1** и **2** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

При изучении спектральных свойств было обнаружено, что введение металла на периферию макроцикла соединения **2** оказывает значительное влияние на спектральные свойства хлорина (Рис. 1Б). При введении железа (II) в состав терпиридинового фрагмента наблюдали новую полосу поглощения в области 570 нм, характерную для металлокомплексов такого типа и значительный рост коэффициента экстинкции полосы поглощения в области 365 нм.

Таким образом, был предложен подход, позволяющий в одну стадию получать биметаллические комплексы, содержащие различные металлы в составе хлоринового макроцикла и на его периферии. Полученные биметаллические конструкции могут потенциально применяться для комбинированной МРТ и флуоресцентной диагностики, а также в качестве тераностических агентов для флуоресцентной визуализации, фотодинамической и химиотерапии.

Работа выполнена под руководством зав. каф. ХТБАСМуОХ им. Н.А. Преображенского д.х.н., проф. Грина М.А.



**Синтез конъюгатов на основе лигандов простатического специфического мембранного антигена с флуоресцентными карбоцианиновыми агентами**  
**Поповичева К.А.<sup>1</sup>, Шмычков Н.В.<sup>2</sup>, Зык Н.Ю.<sup>2</sup>, Петров С.А.<sup>2</sup>, Дорошенко И.А.<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>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [ksen.4bramova@yandex.ru](mailto:ksen.4bramova@yandex.ru)*

Сегодня рак предстательной железы (РПЖ) является одним из самых распространенных заболеваний у мужчин. Визуализация злокачественных новообразований является важной частью в терапии онкологических заболеваний, так как она дает возможность более ранней постановки диагноза и своевременного начала лечения. На более поздних стадиях заболевания при использовании метода интраоперационной хирургии, эффективная визуализация опухолевых тканей позволяет в режиме реального времени точно детектировать и удалять пораженные участки [1].

В работе будет показана оптимизация подходов к получению конъюгатов с диагностическими флуоресцентными метками, направленных на белковый маркер - простатический специфический мембранный антиген (ПСМА). За счет селективного векторного фрагмента молекулы на основе производного мочевины, реализуется таргетная доставка препарата в опухолевые ткани.

В качестве флуоресцентных красителей выбрана серия функционально замещенных карбоцианинов, представляющая собой перспективный инструмент для визуализации [2]. В сравнении с радиофармпрепаратами (РФП) использование флуоресцентных красителей является более безопасным как для персонала, так и для пациента, ввиду отсутствия облучения и меньшей токсичности. Также в отличие от РФП такие конъюгаты удобны в хранении и транспортировке. Поэтому разработка новых диагностических конъюгатов, направленных на ПСМА, является перспективной задачей в области гистологических исследований и интраоперационной хирургии.

Также в работе будут представлены новые флуоресцентные конъюгаты с карбоцианиновыми агентами, охарактеризованные физико-химическими методами анализа и готовые к исследованиям *in vitro*.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00297, <https://rscf.ru/project/23-23-00297/>.*

### **Литература**

1. Machulkin A.E., Shafikov R.R., Uspenskaya A.A., et al. // Journal of Medicinal Chemistry. 2021. Vol. 64. Iss. 8. P. 4532–4552.
2. Veryutin D.A., Doroshenko I.A., Martynova E.A., et al. // Biochimie. 2022. Vol. 206. P. 12-23.



## Получение *N*-ариллированных производных биологически активных 1,2,4-оксадиазин-5-онов

Преснухина С.И., Чуканова Е.А.

Аспирант, 3 год обучения

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [sofipress1998@gmail.com](mailto:sofipress1998@gmail.com)

Получение *N,O*-содержащих гетероциклов из амидоксимов широко распространено в современной органической химии [1]. В данной работе рассмотрен метод синтеза биологически активных 1,2,4-оксадиазин-5-онов из амидоксимов и эфиров  $\alpha$ -галоген-карбоновых кислот и их последующая модификация путем медь-катализируемого *N*-ариллирования солями гипервалентного иода.

1,2,4-Оксадиазин-5-оны **3** были синтезированы из амидоксимов **1** и эфиров  $\alpha$ -галоген-карбоновых кислот **2** в системе ДМСО/*t*-BuONa [2]. Соединения **3** получены с умеренными выходами 42-68%.

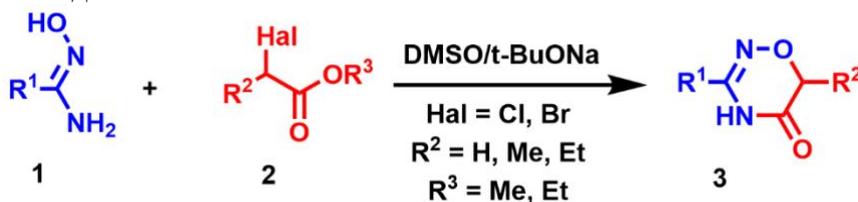


Схема 1. Синтез 1,2,4-оксадиазин-5-онов **3**

Производные 1,2,4-оксадиазин-5-онов известны как биологически активные агенты, замедляющие скорость развития нейродегенеративных заболеваний, поэтому для серии полученных 1,2,4-оксадиазин-5-онов **3** был проведен биоскрининг на ферментах MAO А и MAO Б. Среди 20 исследованных соединений 5 молекул проявили активность. Лидер в данной серии показал селективное ингибирование MAO Б в субмикромольных концентрациях.

С целью химической модификации 1,2,4-оксадиазин-5-онов **3** была разработана методика *N*-ариллирования, основанная на медь-катализируемой реакции исходных 1,2,4-оксадиазин-5-онов с диарилиодониевыми солями.

Примеры *N*-ариллированных 1,2,4-оксадиазин-5-онов **5** были получены путем взаимодействия 1,2,4-оксадиазин-5-онов **3** с диарилиодониевыми солями **4** в присутствии CuI в качестве катализатора и DIPEA в качестве основания. Соединения **5** получены с хорошими и средними выходами 64-92%.

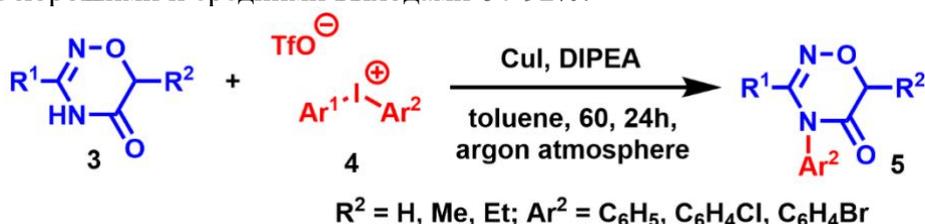


Схема 2. Синтез *N*-арил-1,2,4-оксадиазин-5-онов **5**

Полученные соединения охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, масс-спектрометрии высокого разрешения, структура нескольких продуктов установлена методом рентгеноструктурного анализа.

Все физико-химические измерения проводились в Научном парке Санкт-Петербургского государственного университета.

### Литература

- Baykov S. et al. Application of amidoximes for the heterocycles synthesis // Tetrahedron Letters. 2020. Vol. 61. Is. 42. P. 152403.
- Presnukhina, S. et al. Unusual Formation of 1,2,4-Oxadiazine Core in Reaction of Amidoximes with Maleic or Fumaric Esters // Molecules 2022, Vol. 27(21), P. 7508.

## Производные орто-пиридилдиариламинов как основа молекулярных редокс-переключателей

Пролубщиков И.В., Левицкий О.А., Магдесиева Т.В.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

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

Создание молекулярных переключателей и логических элементов на основе органических соединений представляет большой интерес. Производные орто-пиридилдиариламинов являются удобной основой для дизайна подобных «умных» молекул за счет кооперативного действия пиридинового фрагмента и функциональных групп. В работе рассматриваются два типа производных: анилидопиридины, скрепленные BF<sub>2</sub>-мостиком, и орто-пиридилсодержащие нитроксильные радикалы. Данные соединения являются электрохимически активными, что открывает возможность создания редокс-переключаемых молекулярных устройств на их основе.

Новые люминесцентные комплексы анилидопиридинов с BF<sub>2</sub>-мостиком, полученные в рамках работы, характеризуются большими стоксовыми сдвигами (до 147 нм) в сочетании с высокими квантовыми выходами (до 79 %). По данным параметрам новые соединения превосходят описанные в литературе аналоги. Более того, нами впервые показано, что анилидопиридиновые комплексы могут обладать «внутренним» электрофлуорохромизмом, т.е. демонстрируют редокс-переключаемую флуоресценцию [1]. Логический элемент типа INHIBIT, который может быть создан на основе этих соединений, представлен на схеме 1 слева.

Восстановление нитроксила **10** в кислой среде приводит к образованию продукта, стабилизированного системой внутримолекулярных водородных связей (схема 1 справа), что влечет сильное увеличение окислительной способности радикала и сдвиг формального потенциала восстановления в анодную область более чем на 1.2 В. Химическая обратимость процесса восстановления дает предпосылки для создания редокс-переключаемой системы: если рассматривать переключение потенциала и добавление кислоты/основания как два входящих сигнала, а катодный ток — как исходящий, то радикал может функционировать как молекулярный логический элемент AND (схема 1 справа), что было подтверждено экспериментально.

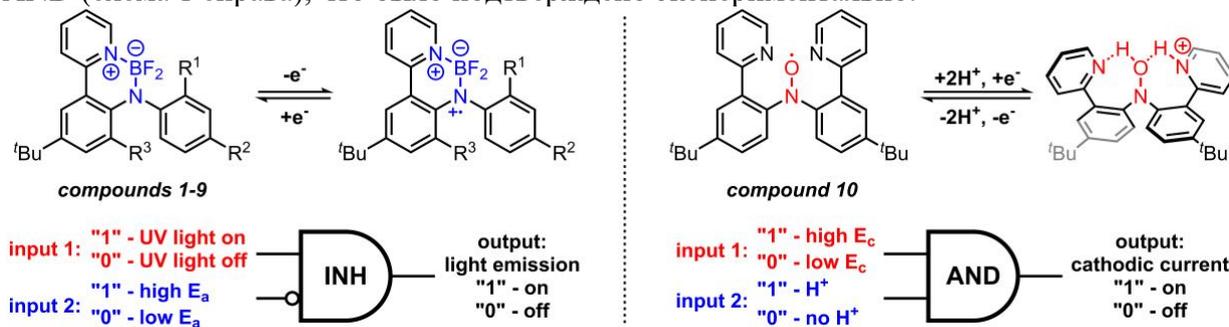


Схема 1. Производные орто-пиридилдиариламинов и логические элементы на их основе

Благодарности: работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 22-73-00040).

### Литература

1. Prolubshikov I.V., Levitskiy O.A., Dorofeev S.G., Grishin Y.K., Lyssenko K.A., Magdesieva T.V. New anilido-pyridine boron difluorides with high Stokes shift and intrinsic electrofluorochromism // Dye. Pigment. 2023. Vol. 218. P. 111525.

**Синтез и изучение биологической активности тетрагидрохинолинов**
**Пронина А.А.<sup>1</sup>, Бунев А.С.<sup>2</sup>, Зубков Ф.И.<sup>1</sup>**

Студент, 4 курс бакалавриат

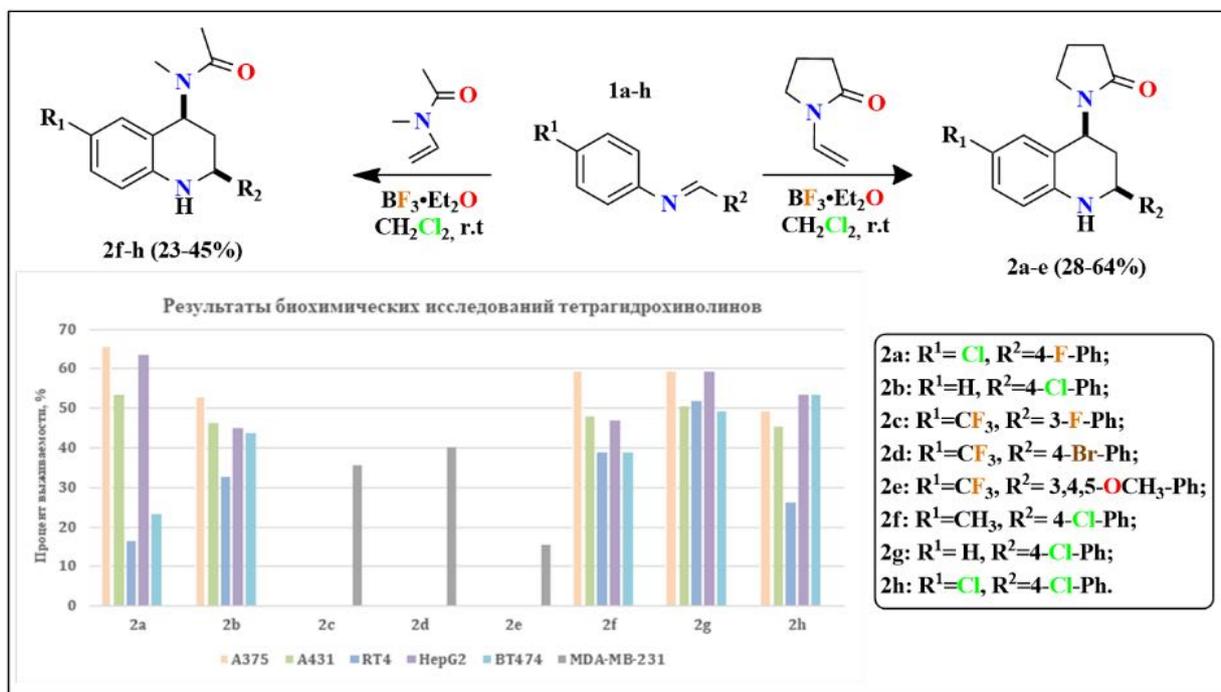
<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Тольяттинский государственный университет, центр медицинской химии, Тольятти, Россия

 e-mail: [npronina2002@mail.ru](mailto:npronina2002@mail.ru)

Тетрагидрохинолины, содержащие различные простые или сложные заместители, являются одними из наиболее важных азотистых гетероциклических соединений, которые обладают биологической активностью. Изучение гидрированных хинолинов представляет большой интерес для поиска новых лекарственных средств. С этой целью был произведен синтез серии тетрагидрохинолинов для оценки их *in vitro* цитотоксичности по отношению к отдельным линиям рака (A375 – меланома, A431 – эпидермоидная карцинома, RT4 – рак мочевого пузыря, HepG2 – гепатокарцинома, BT474, MDA-MB-231 – рак молочной железы (разные культуры клеток)) [1,2] (Схема 1).

Схема 1. Синтез 1,2,3,4-тетрагидрохинолинов по реакции Поварова



и график результатов их биохимических исследований

Из полученных результатов соединения 2a и 2e проявили наибольшую цитотоксическую активность к разным культурам клеток рака молочной железы, 2a и 2h можно считать перспективными в отношении клеточной линии RT-4.

Помимо этого, синтезированные тетрагидрохинолины могут обладать потенциальной антибактериальной активностью к различным грамположительным и грамотрицательным внутриклеточным возбудителям, что привлекает внимание химиков и биохимиков для дальнейшего их изучения.

**Литература**

- Muthukrishnan I., Sridharan V., Menendez J. C. Progress in the Chemistry of Tetrahydroquinolines //Chemical reviews. – 2019. – Т. 119. – №. 8. – С. 5057-5191.
- Katritzky A. R., Rachwal S., Rachwal B. Recent progress in the synthesis of 1, 2, 3, 4,-tetrahydroquinolines //Tetrahedron. – 1996. – Т. 52. – №. 48. – С. 15031-15070.



**Твердофазный вариант азид-алкинового циклоприсоединения для синтеза конъюгатов олигонуклеотидов с низкомолекулярными транспортными лигандами**

**Протазанова О.С.<sup>1,2</sup>, Малова Е.А.<sup>2</sup>**

*Студентка, 4 курс бакалавриата*

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

<sup>2</sup>*Институт биологии и фундаментальной медицины СО РАН,  
Новосибирск, Россия*

*E-mail: [o.protazanova@g.nsu.ru](mailto:o.protazanova@g.nsu.ru)*

С ростом интереса к применению олигонуклеотидов как терапевтических препаратов возрастает внимание к проблеме их транспорта через клеточную мембрану и, как следствие, к поиску новых и сравнению по эффективности уже существующих подходов к синтезу конъюгатов олигонуклеотидов с молекулами и/или системами, обеспечивающими направленную доставку, например, специфичными к определенным клеточным рецепторам или повышающим трансмембранное проникновение. Широко известная реакция «клик-химии», или азид-алкинового циклоприсоединения, позволяющая соединять молекулы различного состава и размера [1], является в настоящее время одним из наиболее популярных методов получения конъюгатов, в которых олигонуклеотид и адресующая молекула соединены ковалентной связью.

Наиболее эффективной разновидностью реакции «клик-химии» является медь-катализируемое 1,3-диполярное циклоприсоединение (CuAAC). Взаимодействие характеризуется региоселективностью — в качестве единственного продукта реакции получается 1,4-дизамещённый 1,2,3-триазол [2].

В настоящее время при использовании «клик-химии» для получения конъюгатов олигонуклеотидов с различными молекулами в большинстве случаев оба реагента предварительно растворяют для проведения реакции в гомофазном режиме. Однако использование гетерофазного варианта азид-алкинового циклоприсоединения обладает значимыми преимуществами перед гомофазным взаимодействием: возможность использования химически синтезированных биополимеров, в частности олигонуклеотидов, сразу после автоматического синтеза без предварительного отщепления от твердого носителя; проведение нескольких последовательных циклов CuAAC для увеличения конверсии; удаление непрореагировавших компонент реакционной смеси, в частности, ионов меди и органических азидов промывкой соответствующего растворителя; возрастание практического интереса общества к аналитическим устройствам, использующим иммобилизованные на поверхности детектора биологические молекулы [1, 3].

В нашей работе было проведено сравнение эффективности различных условий гетерофазной реакции азид-алкинового циклоприсоединения между гомотимидилатами, содержащими концевую алкинильную группу, и органическими азидами с заместителями различной длины и разветвленности углеводородного скелета.

*Выражаю благодарность научному руководителю Мещаниновой Марии Ивановне.*

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер государственной регистрации 121031300042-1.*

### **Литература**

1. Farzan V. M. Automated solid-phase click synthesis of oligonucleotide conjugates: From small molecules to diverse N-acetylgalactosamine clusters // *Bioconjugate Chemistry*. 2017. Vol. 28. P. 2599-2607.
2. Meldal M., Tornøe C. W. Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition // *Chemical reviews*. 2008. Vol. 108. P. 2952-3015.
3. Sun X. L. Carbohydrate and protein immobilization onto solid surfaces by sequential diels-alder and azide-alkyne cycloadditions // *Bioconjugate chemistry*. 2006. Vol. 17. P. 52-57.



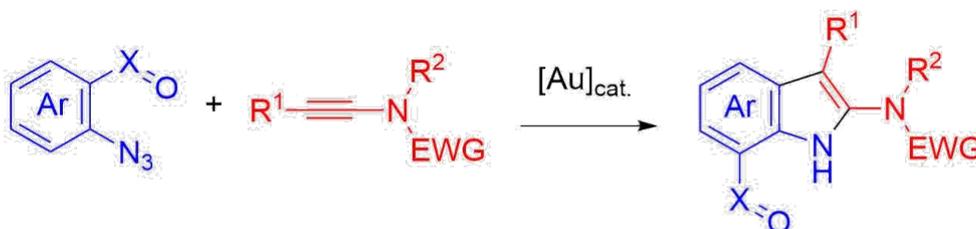
**Межмолекулярный золото-катализируемый *N*-трансфер с участием арилазидов:  
доступ к функционализированным 2-аминоиндолам****Пуськов Г.И., Дубовцев А.Ю.**

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Институт химии, Санкт-Петербург, РоссияE-mail: [st075510@student.spbu.ru](mailto:st075510@student.spbu.ru)

В последнее десятилетие комплексы золота зарекомендовали себя как эффективные катализаторы для широкого разнообразия химических превращений [1]. В частности, золото-катализируемый нитреновый перенос (*N*-трансфер) позволяет получать целый спектр фармакологически значимых азотсодержащих гетероциклических соединений [2].

Хорошо изучены золото-катализируемые реакции, вовлекающие алкилазиды в качестве *N*-трансферных реагентов [3]. В то же время их ароматические аналоги – арилазиды ранее не использовались в релевантных межмолекулярных реакциях *N*-трансфера [4]. В ходе данной работы нами впервые продемонстрировано, что арилазиды могут выступать в роли эффективных *N*-трансферных реагентов в условиях катализа комплексами золота. На основе данной методологии разработан новый способ синтеза функционализированных 2-аминоиндолов.



X = CH, CAIk, CAr, NO; EWG = acyl, sulfonyl

Схема 1. Межмолекулярный Au-катализируемый *N*-трансфер с участием арилазидов.  
Синтез функционализированных 2-аминоиндолов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (№ 23-73-100008).

**Литература**

1. Dorel R., Echavarren A.M. Gold(I)-catalyzed activation of alkynes for the construction of molecular complexity // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115. P. 9028-9072.
2. Ye L.-W., Zhu X.-Q., Sahani R.-L., Xu Y., Qian P.-C., Liu R.-S. Nitrene transfer and carbene transfer in gold catalysis // *Chem. Rev.* 2021. Vol. 121. P. 9039-112.
3. Shu C., Shen C.-H., Wang Y.-H., Li L., Li T., Lu X., Ye L.-W. Synthesis of 2-aza-1,3-butadienes through gold-catalyzed intermolecular ynamide amination/C-H functionalization // *Org. Lett.* 2016. Vol. 18. P. 4630-4633.
4. Tian X., Song L., Hashmi A.S.K.  $\alpha$ -Imino gold carbene intermediates from readily accessible sulfilimines: intermolecular access to structural diversity // *Chem. Eur. J.* 2020. Vol. 26. P. 3197-3204.

## Дендроны на основе пропаргиловых амидов и эфиров имидазолдикарбоновой кислоты и CuAAC дендримеры на их основе

Пушкарёва Е.А.<sup>1</sup>, Радаев Д.Д.<sup>1</sup>, Бурилов В.А.<sup>1</sup>, Соловьёва 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 им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия

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

Химия дендримеров активно развивается в последние десятилетия. Данные гиперразветвленные структуры могут быть использованы в медицине, в адресной доставке лекарственных средств, а также для получения катализаторов для реакций кросс-сочетания.

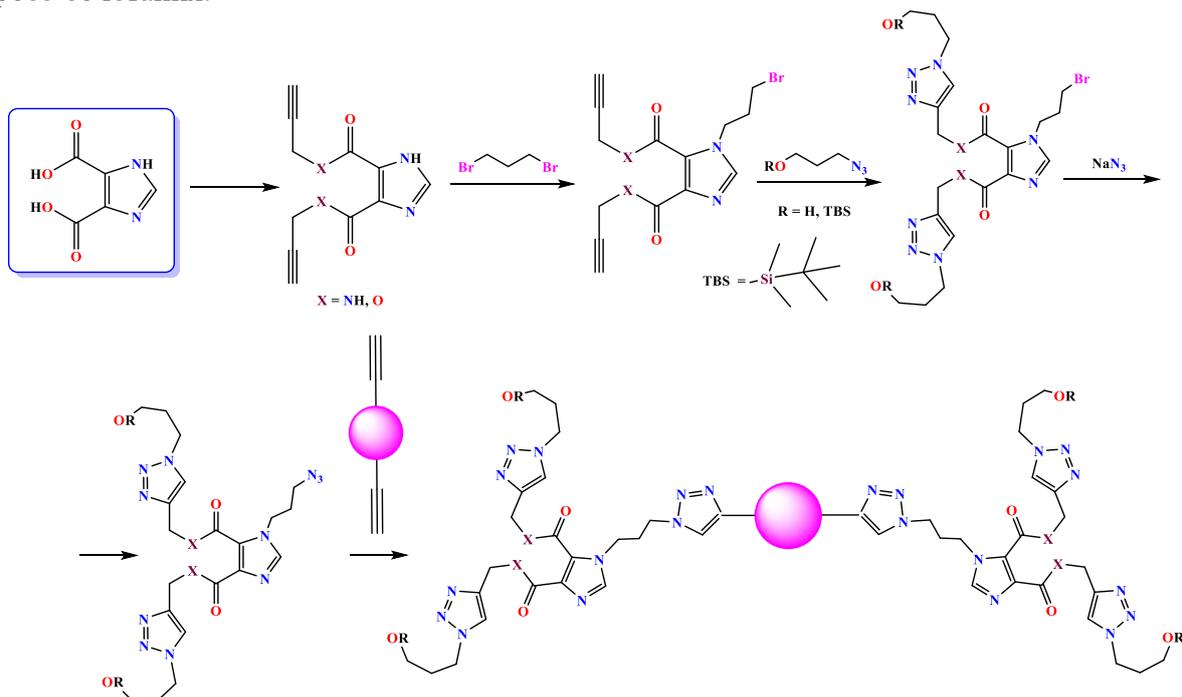


Схема 1. Синтез дендронов и дендримеров на макроциклической и немакроциклической платформах.

Дендроны на основе пропаргиловых амидов и эфиров имидазолдикарбоновой кислоты, которые содержат гидрофильные группы, потенциально могут растворяться в воде. Дендримеры были созданы конвергентным методом: в качестве ядра использовалась как макроциклическая, так и немакроциклическая платформа, содержащая этинильные фрагменты (схема 1). Наличие азидной группы в молекуле дендрона способствует получению дендримеров первого поколения по реакции азид-алкинового циклоприсоединения, а также развитию данного подхода для синтеза высших генераций. В дальнейшем планируется синтезировать палладиевые комплексы на основе полученных соединений и исследовать их каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания.

Благодарим грант РНФ 22-13-003004 за финансовую поддержку.

## Получение диазациклических алленов из замещённых пирроло[1,2-*a*]пиперазинов и терминальных электронодефицитных алкинов

Распертов П. В.<sup>1</sup>, Титов А. А.<sup>1</sup>, Варламов А. В.<sup>1</sup>

Аспирант, 2 год обучения

<sup>1</sup>Российский Университет Дружбы Народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия

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

На сегодняшний день в литературе практически не представлены данные о синтезе и свойствах стабильных гетероциклических алленов, можно отметить всего 3 публикации такого рода [1-3], остальные работы опубликованы коллективом кафедры органической химии РУДН, приведём некоторые из них [4-7]. При этом интерес к химии азациклических алленов достаточно высок, так как многие сложные гетероциклические системы могут быть получены через циклические алленовые интермедиаты [8, 9].

Изучая реакции 1-фенилэтинилзамещённых пирролопиперазинов **1** с терминальными электронодефицитными алкинами, нами было показано, что незамещённые по альфа-положению пиррольного цикла субстраты **1**, как правило, превращаются в пирролодiazецины **2** с экзоциклической двойной связью, тогда как введение трифторацетильной группы в пиррольное кольцо меняет направление трансформаций соединений **4** с алкинами, приводя к синтезу исключительно алленов **5**.

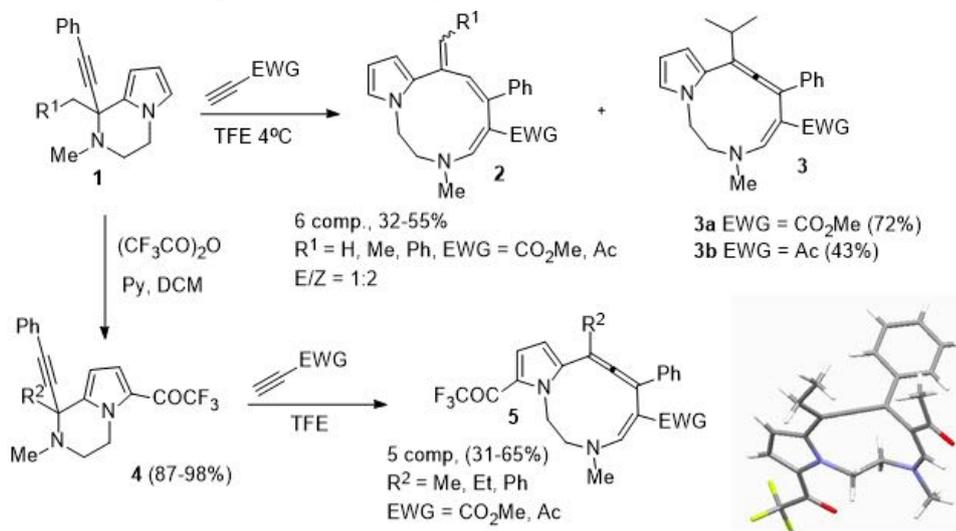


Схема 1. Взаимодействие пирролопиперазиновых производных с электронодефицитными алкинами

### Литература

1. Sashida, H., Tsuchia, T. Thermal Rearrangements of Cyclic Amine Ylides. V. Thermolysis of 6-Ethynyl-1-methyl-1,2,5,6-tetrahydropyridine N-Imides and N-Ylides. // Chem. pharm. bull. 1984. Vol. 32. P. 4600-4607
2. Sashida, H., Tsuchia, T. Ring expansion of cyclic  $\alpha$ -ethynyl sulfonium ylides by [2,3]-sigmatropic rearrangement: formation of thiocin, thionin, and thiecin derivatives. // Chem. pharm. bull. 1986 Vol. 34. P. 3644-3652.
3. Perscheid, M., Schollmeyer, D., Nubbemeyer, U. First Synthesis of Medium-Sized Ring Allenyl Lactams. // Eur. J. Chem. 2011. Vol. 2011. P. 5250-5253.
4. Titov, A. A. et al. // Fut. Med. Chem. 2019. Vol. 11. P. 2095-2106.
5. Titov, A. A. et al. // ACS Chem. Neuroscience. 2021. Vol. 12. P. 340-353.
6. Kobzev, M. S. et al. // Green Chem. 2022. Vol. 24. P. 3805-3813.
7. Titov, A. A. et al. // Molecules. 2022. Vol. 27. P. 6276.
8. Kelleghan, A. V., Tena Meza, A., Garg, N. K. Generation and reactivity of unsymmetrical strained heterocyclic allenes // Nat. Synth. 2023. P. 1-8.
9. Obydenik, A. Y. et al. // Chem. Eur. J. 2023. P. e202302919.

## Расширение имидазолин-конденсированных систем под действием S-нуклеофилов в синтезе циклов среднего размера

*Расторгуева М.С., Сапегин А.В.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [masharas16@gmail.com](mailto:masharas16@gmail.com)*

Циклы среднего размера (ЦСР) обладают высокой аффинностью к биологическим мишеням благодаря оптимальному соотношению жесткости структуры и конформационной подвижности таких молекул [1]. Особенностью ЦСР является сложность их получения методами прямой циклизации, поэтому исследование новых путей синтеза этих соединений является актуальной задачей органической химии. Один из наиболее перспективных подходов к формированию ЦСР – реакция расширения полициклических конденсированных систем. В нашей научной группе был разработан метод получения ЦСР путем расширения гидратированного имидазолинового фрагмента в конденсированных гетероциклических системах (**HIRE** – **H**ydrated **I**midazoline **R**ing **E**xpansion, Схема 1А) [2].

В предыдущих исследованиях для реакции расширения систем **1** мы использовали O-нуклеофил, что приводило к формированию ЦСР с амидным фрагментом **2** (в случае наличия активирующей электрон-акцепторной группы в арильном фрагменте полициклической системы) или побочных продуктов – N-(аминоалкил)гетероазепинонов **3** (в случае неактивированных систем). В ходе данной работы установлена возможность расширения систем **4a-s** под действием S-нуклеофила, а также оптимизированы условия этого превращения. В результате получены не описанные ранее ЦСР **5a-s**, содержащие тиамидную группу (Схема 1Б). Интересно, что продукты расширения цикла были получены даже в случаях, когда исходные системы не содержали активирующий заместитель.

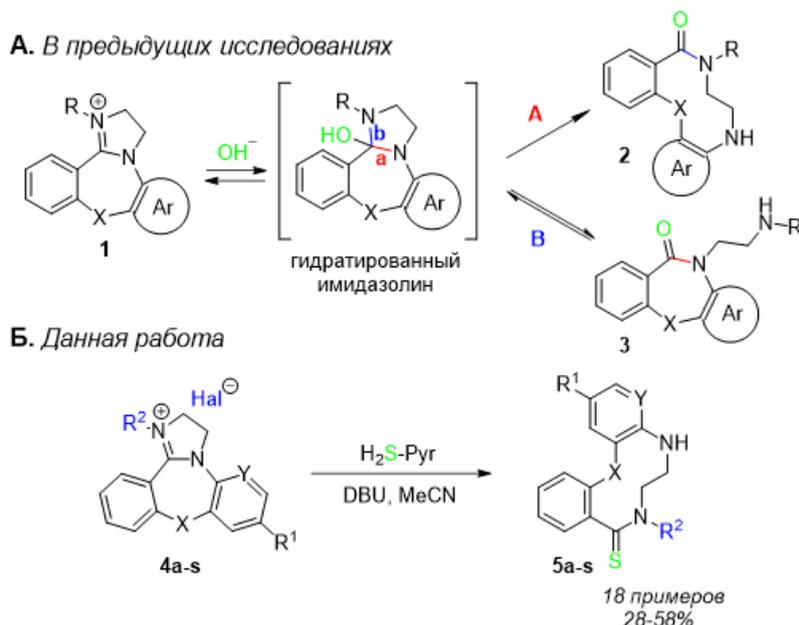


Схема 1. Реакция расширения имидазолин-конденсированных систем

### Литература

- Hinshaw R. R. et al. Use of Medium-Sized Cycloalkyl Rings To Enhance Secondary Binding: Discovery of a New Class of Human Immunodeficiency Virus (HIV) Protease Inhibitors // *J. Med. Chem.* 1995. Vol. 38. P. 1884-1891.
- Grintsevich S., Sapegin A., Krasavin M. Heteroatom is not needed: Access to dibenzo[e,h][1,4]diazecin-9-ones from dibenzo[b,e]azepin-6-one via the hydrated imidazoline ring expansion (HIRE) approach. *Tetrahedron Lett.* 2022. Vol. 94. 153718.



## Использование DIAD в реакциях кросс-сочетания на примере бензоафтиридинов

Рахимджанова М.Б., Юрина Е.С., Черникова С.Л., Куликова Л.Н.

Студент, 3 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, факультет  
физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

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

Реакции кросс-сочетания занимают особое место в органической химии: создание углеродного скелета необходимого строения является основной задачей направленного органического синтеза [1].

Создание углерод-углеродной связи в условиях сокаталитической системы (схема 1) было изучено на примере тетрагидробензоафтиридинов. Диизопропил азодикарбоксилат (DIAD) используется для получения иминиевой соли тетрагидропиридинового фрагмента, которая затем взаимодействует с терминальными алкинами в качестве нуклеофилов – фенилацетиленами и пропаргилметилловым эфиром. При этом на время протекания реакции влияет заместитель в 10-ом положении бензоафтиридина: с фенильным фрагментом реакция протекает в два раза медленнее, чем с хлором.

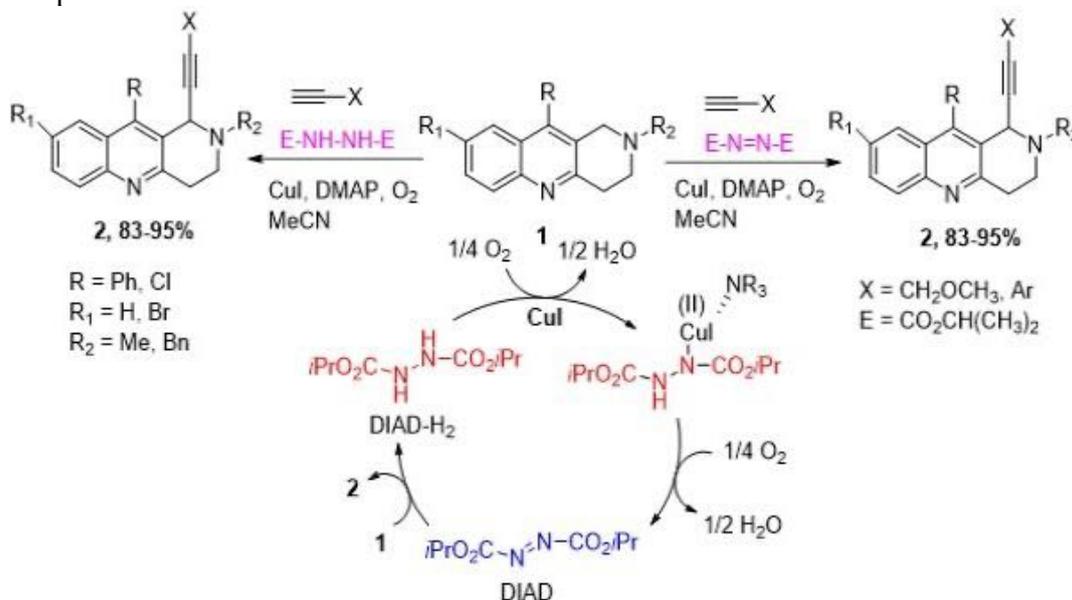


Схема 1. Реакции кросс-сочетания тетрагидробензоафтиридинов

### Литература

1. Korch K. M., Watson D. A. Cross-coupling of heteroatomic electrophiles //Chemical reviews. – 2019. – Т. 119. – №. 13. – С. 8192-8228.



## Изучение поверхностного натяжения левоглюкозенона и некоторых его производных

Рахматуллина Л.Р.<sup>1</sup>, Файзуллина Л.Х.<sup>1</sup>, Куляшова И.Н.<sup>2</sup>

Магистрантка, 2 года обучения

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

<sup>2</sup>Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

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

Поверхностно-активные вещества природного происхождения на основе сахаров благодаря низкой токсичности, биоразлагаемости используются как в нефтяной промышленности, так и в медицине. Из-за доступности, высокой растворимости как в органических растворителях, так и в воде оптически активное соединение левоглюкозенона **1**, получаемое пиролизом целлюлозы, является привлекательным объектом для изучения ПАВ-активности. Мы синтезировали различные производные левоглюкозенона **1** и изучили их поверхностное натяжение на сталагмометре «Рубин-02 А» (Схема 1).

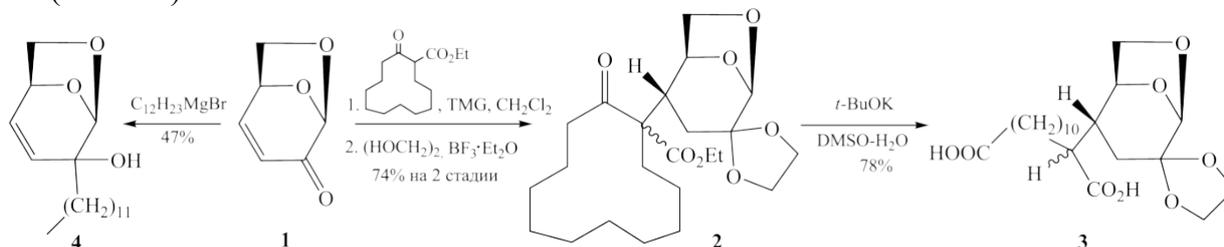


Схема 1. Синтез некоторых производных левоглюкозенона

Согласно результатам представленных на рисунке 1 видно, что все исследуемые образцы снижают показатель поверхностного натяжения при введении навесок от 0,4 до 3,7% относительно бензола – 34,96 мН/м. Исходный левоглюкозенона **1** снижает показатель поверхностного натяжения до 29 мН/м. Диоксолан **2** снижают показатели поверхностного натяжения с 34,96 мН/м до 26 мН/м при концентрации навески 3,7%. Аддукт **4** проявляет эффективную способность снижать поверхностное натяжение при введении навески с концентрацией 1,1% - 23 мН/м. Эффективными показателями снижения поверхностного натяжения характеризуется дикислота **3** во всем диапазоне вводимых концентраций. Наилучший показатель достигается при введении дикислоты **3** с концентрацией 3,7% – 23 мН/м.

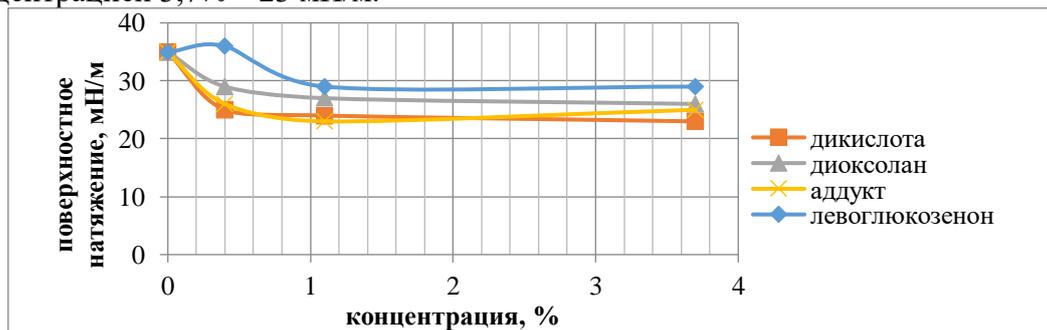


Рис. 1 – Показатели поверхностного натяжения исследуемых образцов 1-4.

Таким образом, впервые изучена ПАВ-активность левоглюкозенона **1** и некоторых его производных. Найдено, что наличие функциональных групп (-ОН, -СООН) в составе исследуемых образцов увеличивают дифильность синтезируемых веществ, характеризуя их свойствами ПАВ и повышая эффективность снижения поверхностного натяжения.

Работа выполнена по теме госзадания № 122031400259-1.

## Конъюгаты абиратерона и пиррофеофорбида *a*: синтез и противоопухолевая активность Решетникова А.Е.<sup>1,2</sup>

Студент, 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>Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича

E-mail: [a.kekina2018@gmail.com](mailto:a.kekina2018@gmail.com)

Рак предстательной железы (РПЖ) является первым по распространенности и вторым по смертности онкологическим заболеванием среди мужского населения России по данным ВОЗ на 2022-й год. Одним из перспективных методов лечения РПЖ является фотодинамическая терапия (ФДТ), а поиск новых фотосенсибилизаторов (ФС) – одна из основных задач современной медицинской химии.

Производные природных порфиринов и хлоринов могут использоваться в ФДТ в качестве ФС, однако их относительно низкая тропность к опухолевым тканям приводит к фототоксическим реакциям кожи за счет увеличенных введенных доз фотосенсибилизатора. Конъюгация производных этих макроциклов через различные линкеры с таргетными фрагментами может увеличить захват ФС опухолевыми клетками и сделать их перспективными молекулами для лечения онкологических заболеваний [1-3]. В связи с этим конъюгация тетрапиррольных макроциклов, в частности, пиррофеофорбида *a* со стероидами или их фрагментами, обеспечивающая взаимодействие со специфическими мишенями в злокачественных клетках, является перспективным направлением в создании новых противоопухолевых средств.

Целью данной работы является синтез конъюгатов пиррофеофорбида *a* с абиратероном **1-6** и исследование их биологической активности.

Целевые конъюгаты были получены конвергентным синтезом, который заключался в модификации абиратерона аминогруппой по положению 3, получении линкеров и пиррофеофорбида *a*, и, наконец, конъюгации всех блоков с образованием целевых соединений. Для всех полученных конъюгатов планируется исследовать темновую и фотоиндуцированную токсичность в культурах клеток карциномы простаты LnCaP и PC-3.

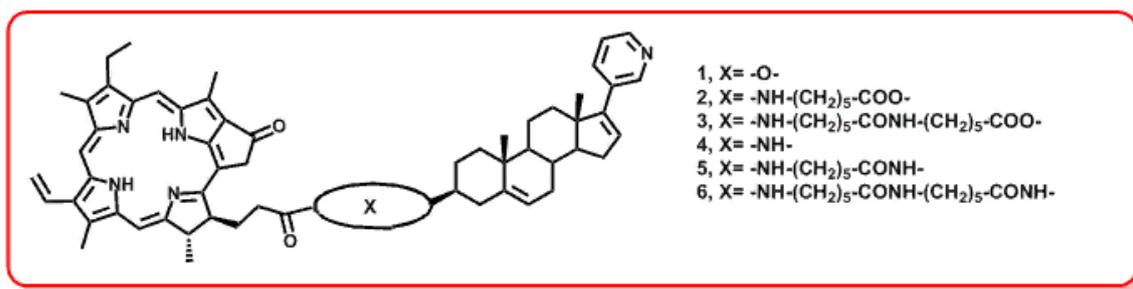


Схема 1. Целевые конъюгаты **1 - 6**

### Литература

1. Abramova O.B., Kaplan M.A., Drozhzhina V.V. Photodynamic therapy of carcinoma PC-3 with chlorin e6 conjugated // Photochem Photobiol 2021, Vol. A 206(1), P. 87 – 92
2. Battogtokh G., Liu H., Bae S.M., Chaturvedi P.K. Synthesis of chlorin-based steroid conjugates // Med Chem 2021, Vol.177 P.50 – 57.
3. Korolchuk, A.M., Zolotsev, V.A., Misharin, A.Y. Conjugates of Tetrapyrrolic Macrocycles as Potential Anticancer Target-Oriented Photosensitizers // Top Curr Chem (Z) 2023, Vol. 381, 10



## Подходы к получению нитропроизводных ароматических соединений фенольного ряда на примере салициловой кислоты

Родионова Е.М.

Студент, 3 курс бакалавриата

Новосибирский государственный педагогический университет,

Факультет естественных и социально-экономических наук, Новосибирск, Россия

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

Разработка подходов региоселективного синтеза нитропроизводных ароматических систем представляет собой актуальную задачу в области органической химии, поскольку соединения функционализированные нитрогруппами имеют широкое применение, как в промышленных масштабах, так и в качестве промежуточных агентов для последующих трансформаций. Производные SA обладают рядом биологической активности: соединения 5-аминосалициловой кислоты используются в качестве лекарственного средства для лечения туберкулеза. Другие производные, такие как анилиды салициловой кислоты, обладают значительной противогрибковой активностью [1].

В качестве основных подходов к получению NSA будут выбраны наиболее эффективные системы нитрования, показавшие хорошие результаты ранее, с их последующей оптимизацией под исходных субстрат.

Полученные в ходе синтеза соединения были анализированы с помощью ВЭЖХ «Agilent Infinity 1220» (колонка ZORBAX SB-C18,5 мкм, 150x4.6 мм) 30% ACN, 0.5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 270 нм.

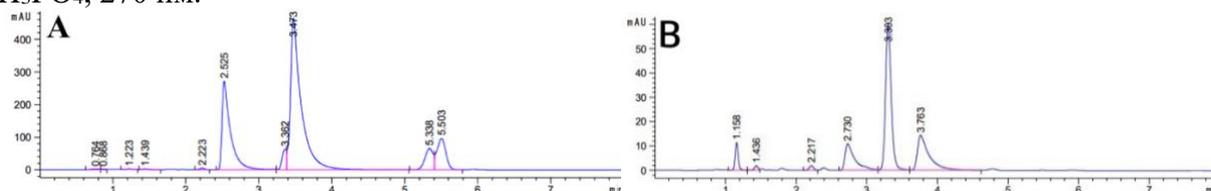


Рис. 1. **А** Хроматограмма продуктов, полученных нитрованием SA с использованием концентрированной  $\text{HNO}_3$ ; **В** Хроматограмма продуктов, полученных нитрованием SA с использованием нитрующей смеси

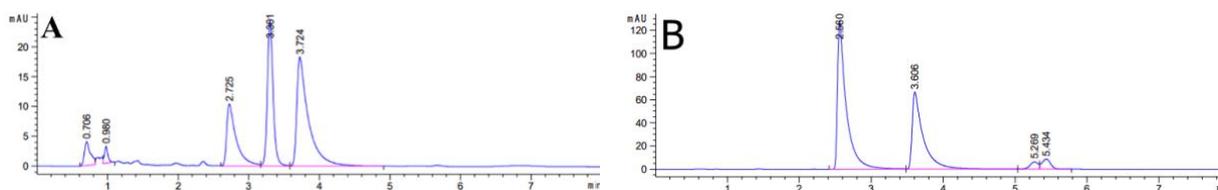


Рис. 2. **А** Хроматограмма продуктов, полученных при нитровании SA с использованием нитрата натрия; **В** Хроматограмма продуктов, полученных при нитровании SA смесью азотной кислотой и серной в среде уксусная кислота

### Литература

1. Munira A., Khushala A., Saeeda K., Sadiqb A., Ullahc R., Alic G., Ashrafd Z., Mughale E., Janb M., Rashida U., Hussainf I., Mumtaza A. Synthesis, in-vitro, in-vivo anti-inflammatory activities and molecular docking studies of acyl and salicylic acid hydrazide derivatives // Bioorganic Chemistry . – 2020. – N 104. – P. 1-10.



## Фотокаталитическое окисление толуола и его производных молекулярным кислородом в среде сверхкритического диоксида углерода

Русаков С.П.<sup>1,2</sup>, Меркулов В.Г.<sup>1,2</sup>, Жарков М.Н.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: [savvarusakov@ioc.ac.ru](mailto:savvarusakov@ioc.ac.ru)

Окисление активированных и дезактивированных бензильных углеводородов является одним из фундаментальных превращений в органическом синтезе [1]. Каталитическое окисление молекулярным кислородом привлекает внимание исследователей в виду высокой атомной экономичности процесса и доступности газа-окислителя [2]. Однако такие процессы обычно проводятся с использованием соединений тяжёлых металлов в органических растворителях, требующих очистки и утилизации.

Перспективной альтернативной средой для химических процессов является диоксид углерода, обладающий рядом «зелёных» свойств: доступность, низкая токсичность, негорючесть, низкая реакционная способность и простота отделения его от продуктов реакции. Ранее был разработан метод каталитического фотоокисления алифатических спиртов молекулярным кислородом в присутствии 2-фторантрахинона в среде CO<sub>2</sub> [3]. Настоящая работа посвящена распространению данного подхода на вещества, содержащие бензильные атомы водорода. Проведены эксперименты с различными субстратами (Рис. 1): толуол (**1a**), *o*-нитротолуол (**1b**) дифенилметан (**1c**), 1-инданон (**1d**), и получены вещества **2a**, **2c**, **2d** — выходы приведены под структурами соединений. На примере субстрата **1b** показано, что сильные акцепторы дезактивируют бензильное положение и окисление с образованием **2b** не наблюдается. Кроме того, в предыдущей работе было показано, что выходы продуктов фотоокисления значительно снижаются при переходе от УФ (377 нм) излучения к видимому свету (417 нм). В настоящем исследовании была усовершенствована лабораторная установка, что позволило эффективно проводить процесс окисления при облучении фиолетовым светом (407 нм).

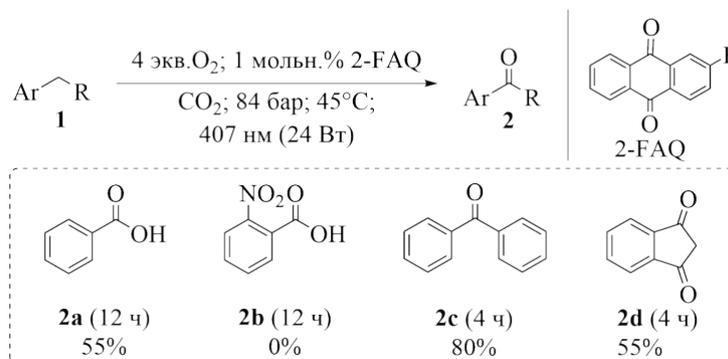


Рис. 1. Фотокаталитическое окисление кислородом в среде скCO<sub>2</sub>

Проведенные эксперименты уже демонстрируют перспективность и широкую область применения предложенного метода окисления. В настоящее время ведутся работы по оптимизации условий для повышения селективности процесса и вовлечению новых субстратов ароматического ряда.

### Литература

1. Trost B. M., Fleming I. (ed.). Comprehensive organic synthesis: selectivity, strategy, and efficiency in modern organic chemistry. – Elsevier, 1991. – Т. 8.
2. Punniyamurthy T., Velusamy S., Iqbal J. Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen // **Chem. Rev.** – 2005. – Т. 105. – №. 6. – С. 2329-2364.
3. Merkulov V. G. et al. Photocatalytic metal-free oxidation of alcohols with molecular oxygen in supercritical CO<sub>2</sub> medium // **ChemPhotoChem.** – С. e202300233.

## Моно- и бис(стероиды), содержащие циклооктановое ядро: синтез и антипролиферативная активность

*Рыжикова О.В., Савченкова Д.В., Седенкова К.Н., Аверина Е.Б.*

*Аспирант, 2 год обучения*

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

*E-mail: [olga.ryzhikova@chemistry.msu.ru](mailto:olga.ryzhikova@chemistry.msu.ru)*

Природные стероиды и их синтетические производные представляют интерес для поиска соединений с противораковой активностью и изучения механизма их действия. Известно, в частности, что стероиды димерного строения, содержащие фрагменты эстрадиола, могут выступать в качестве ингибиторов полимеризации тубулина [1].

Ранее в нашей лаборатории на основе бис(оксиранов), содержащих циклооктановое ядро, были разработаны удобные препаративные подходы к азидоспиртам и диазидодиолам **1a,b,2a,b** [2]. В настоящей работе соединения **1a,b,2a,b** были изучены в условиях CuAAC-реакции с этинильными производными эстрадиола и тестостерона, в результате чего были получены моно- и бис(триазолы) **3a-d,4a-d**, содержащие фрагменты стероидов (схема 1).

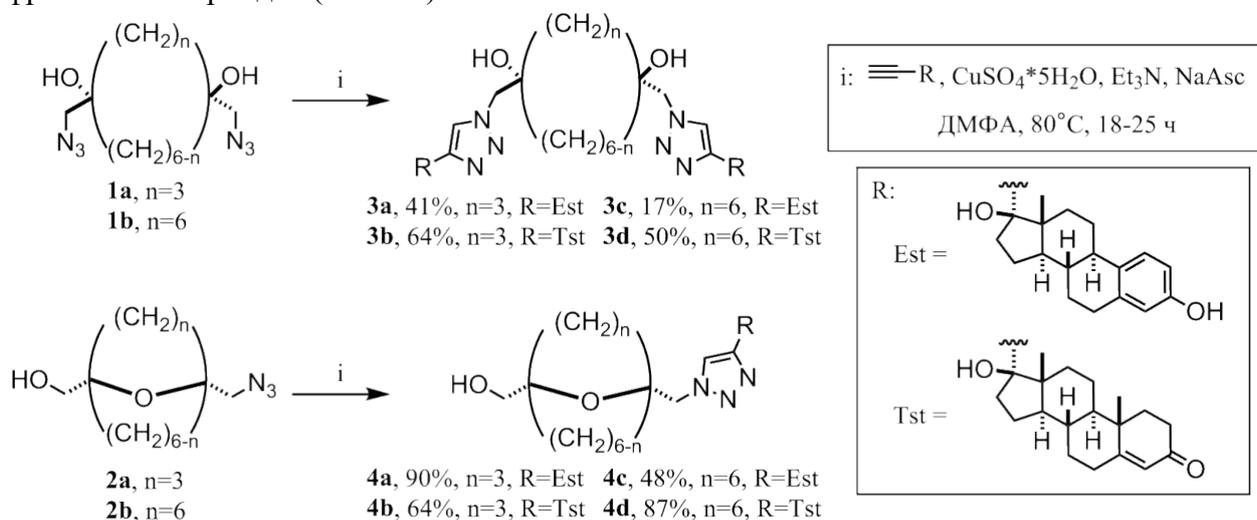


Схема 1

Для полученных триазолов был осуществлён скрининг цитотоксической активности по отношению к трём раковым клеточным линиям с использованием МТТ-теста. Было показано, что практически все изученные соединения обладают противораковой активностью, при этом наиболее активным оказался бис(триазол) **3c**, содержащий фрагменты эстрадиола ( $\text{IC}_{50} = 1.1$  мкМ для клеточной линии MCF7).

*Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение с ИОХ им. Зелинского РАН № 075-15-2020-803).*

### Литература

- Jurasek M., Rehulka J., Hrubá L., Ivanova A., Gurska S., Moksyna O., Trousil P., Huml L., Polishchuk P., Hajduch M., Drasar P.B., Dzubak P. Triazole-based estradiol dimers prepared via CuAAC from  $17\alpha$ -ethinyl estradiol with five-atom linkers causing G2/M arrest and tubulin inhibition // *Bioorg. Chem.* 2023. Vol. 131. 106334.
- Sedenkova K.N., Ryzhikova O.V., Stepanova S.A., Averin A.D., Kositov S.V., Grishin Y.K., Gloriov I.P., Averina E.B. Bis(oxiranes) containing cyclooctane core: synthesis and reactivity towards  $\text{NaN}_3$  // *Molecules.* 2022. Vol. 27. 6889.

**Синтез 4-((R)тио)-6-метил-2-фенил-6,7-дигидро-5H-пирроло[3,4-d]пиримидинов****Рябова Д.Д.<sup>1,2</sup>, Федоренко А.К.<sup>2</sup>**

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских

препаратов, 125047, Москва, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, РАН, Москва, РоссияE-mail: [rdiana200222@gmail.com](mailto:rdiana200222@gmail.com)

В последнее время активно развивается химия производных пиримидинов, которые применяются в синтезе противовирусных, противомикробных, психотропных, противоопухолевых препаратов. Разработка новых производных пиримидина является многовариационным и актуальным направлением в современном органическом синтезе.

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения – мощный инструмент для построения сложных полигетероциклических систем. Они хорошо известны для различных ароматических нитросоединений[1,2,3], однако в случае производных пиримидина такие реакции мало изучены.

Нами обнаружено, что при взаимодействии 5-нитро-4-((R)тио)-2-фенилпиримидинов с N-метилазометилилидом (генерировался *in situ* из параформа и саркозина при кипячении в толуоле) происходит циклоприсоединение с последующим элиминированием азотистой кислоты с образованием производных пирролидина.

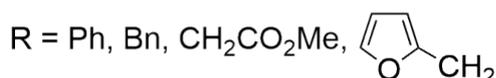
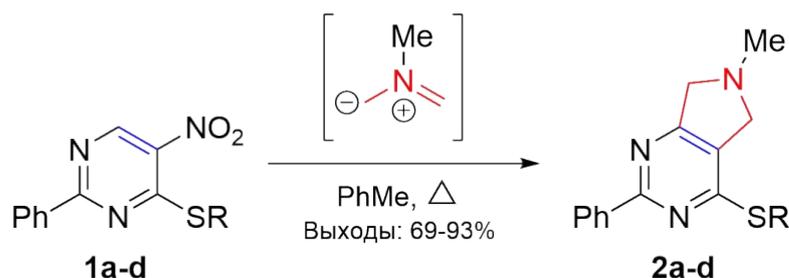


Схема 1. Синтез 4-((R)тио)-6-метил-2-фенил-6,7-дигидро-5H-пирроло[3,4-d]пиримидинов

Структура всех соединений установлена с помощью ЯМР-экспериментов (NOESY, HMBC, HSQC), а также HRMS.

**Литература**

1. M.A. Bastrakov, A.Yu. Kucheroва, A.K. Fedorenko, A.M. Starosotnikov, I.V. Fedyanin, I.L. Dalinger, S.A. Shevelev. Dearomatization of 3,5-dinitropyridines – an atom-efficient approach to fused 3-nitropyrrolidines // *Arkivoc*, 2017. Part iii. P. 181-190.
2. M.A. Bastrakov, A.K. Fedorenko, A.M. Starosotnikov, V.V. Kachala, S.A. Shevelev. Dearomative (3+2) cycloaddition of 2-substituted 3,5-dinitropyridines and N-methyl azomethine ylide // *Chem Heterocycl Comp*, 2019. Vol. 55. P. 72–77.
3. M.A. Bastrakov, A.K. Fedorenko, A.M. Starosotnikov, A.Kh. Shakhnes. Nitropyridines as 2 $\pi$ -Partners in 1,3-Dipolar Cycloadditions with N-Methyl Azomethine Ylide: An Easy Access to Condensed Pyrrolines // *Molecules*, 2021. Vol. 26(18). P. 5547-5555.





## Новые методы синтеза 5-сульфоизоксазолов и их противомикробная активность

Сазонов А.С., Василенко Д.А., Аверина Е.Б.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [artem.sazonov@chemistry.msu.ru](mailto:artem.sazonov@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]. В рамках настоящего исследования был разработан препаративный метод синтеза 5-сульфинил- (**3**) и 5-сульфонилизоксазолов (**4**) на основе реакции замещения нитрогруппы изоксазолов **1** на фрагменты различных тиофенолов и последующего окисления 5-тиоарилизоксазолов **2** под действием *m*-хлорпербензойной кислоты (mCPBA). Была проведена оптимизация условий, и было показано, что в зависимости от количества окислителя могут быть получены продукты частичного и полного окисления серы – производные изоксазола **3** и **4**. В найденных оптимальных условиях окисления продукты **3** и **4** образуются с хорошими выходами.

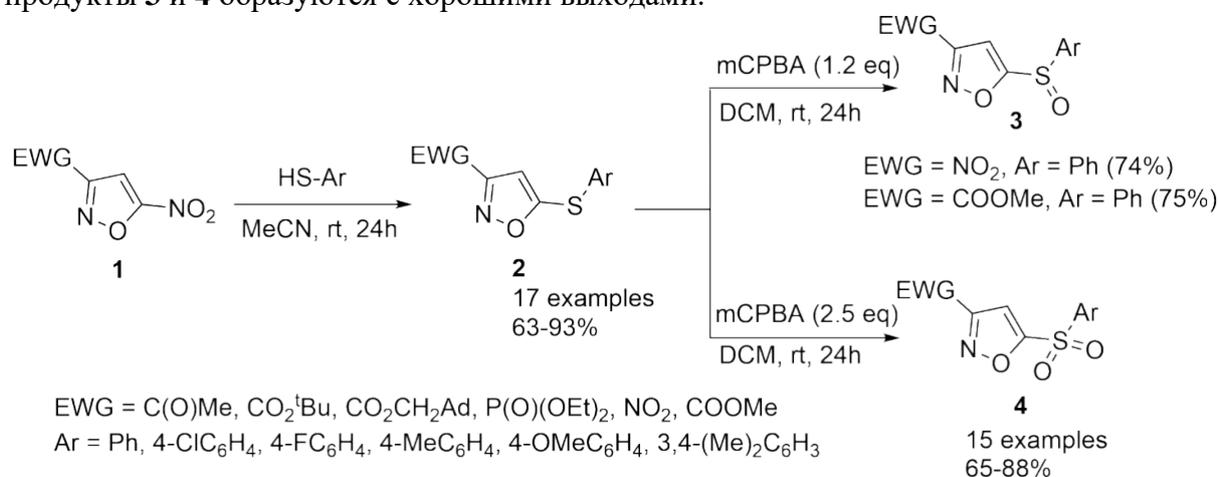


Схема 1. Синтез 5-сульфинил- (**3**) и 5-сульфонилизоксазолов (**4**)

Для всех полученных соединений был проведен скрининг антимикробной активности по отношению к различным типам грибов и бактерий. Были найдены структуры, показавшие антибактериальную и противогрибковую активность, сопоставимую с известными лекарственными препаратами.

Таким образом, разработан новый синтетический подход к получению 5-сульфинил- и 5-сульфонилизоксазолов, представляющих интерес для изучения антимикробной активности.

### 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. 5-Nitroisoxazoles in S<sub>N</sub>Ar reactions: access to polysubstituted isoxazole derivatives // Org. Biomol. Chem. 2021. Vol. 19. P. 6447-6454.



## Синтез конъюгата на основе бензилгуанина и пиридинсодержащего стирилового красителя

Сапожникова К. Д.<sup>1</sup>, Ефимова А. С.<sup>1,2</sup>, Устимова М. А.<sup>2</sup>, Федорова О. А.<sup>2</sup>

Студент, 3 курс бакалавриата

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

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

E-mail: [ksyu.sapozhnikova.007@mail.ru](mailto:ksyu.sapozhnikova.007@mail.ru)

Молекула O<sub>6</sub>-бензилгуанина обладает высоким сродством к естественному белку алкилгуанинтрансферазе. Известно его применение в составе лекарственных противоопухолевых препаратов, а также в качестве субстрата для SNAP-мечения (один из методов флуоресцентной визуализации) [1,2].

Ранее, нами было описано получение конъюгатов бензилгуанина, используя флуорофор, содержащий сложноэфирный фрагмент N-гидроксисукцинимид. Однако применение активированных эфиров ограничено сложностью их очистки. Поэтому в качестве альтернативного способа получения конъюгата предложена «клик-реакция».

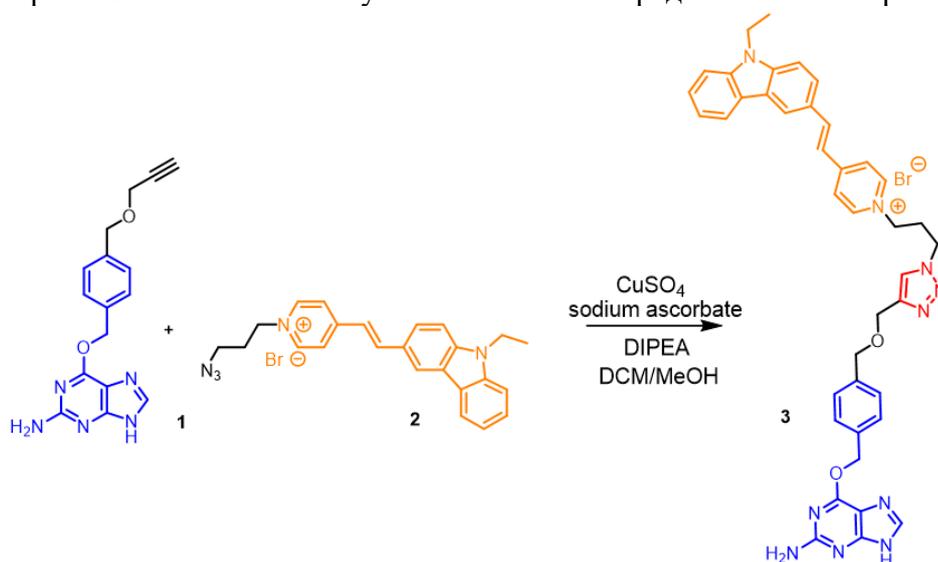


Схема 1. Получение конъюгата **3**

В данной работе разработан метод синтеза конъюгата бензилгуанина **1** и стирилового красителя **2**, в структуре которого в качестве акцептора выступает пиридиниевый катион, в качестве донора – производное карбазола (Схема 1). Синтез осуществляли с помощью медь-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения. В состав O<sub>6</sub>-бензилгуанина путем многостадийного синтеза ввели пропаргиловую группу. В состав флуорофора включили алкильный линкер, содержащий азидный фрагмент. Очистка конъюгата **3** осуществлялась с помощью колоночной флеш-хроматографии. Структура полученного конъюгата **3** охарактеризована методами <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Изучены оптические свойства конъюгата **3** в свободном виде и в комплексе с двухцепочечной ДНК тимуса телёнка.

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

### Литература

1. Keppler A. et al. A general method for the covalent labeling of fusion proteins with small molecules in vivo. *Nat Biotechnol.* 2003, 21, 1, 86–89.
2. Dolan M.E, Pegg A.E. O<sub>6</sub>-benzylguanine and its role in chemotherapy. *Clin Cancer Res.* 1997, 3, 6, 837-847.



## Синтез производных 5'-деокси-5'-аминоаденозина с ω-аминокислотами

Сафонова Н.В., Захарова М.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: [putyatya17@gmail.com](mailto:putyatya17@gmail.com)

S-Аденозил-L-метионин (AdoMet) (**1**) является важным кофактором, участвующим во многих биохимических процессах в качестве донора метильной группы. Многие его структурные аналоги, в том числе производные 5'-деокси-5'-аминоаденозина, являются ингибиторами AdoMet-зависимых ферментов, метилтрансфераз, и поэтому проявляют противовирусную [1] и противоопухолевую [2] активность. Целью нашей работы был синтез производных 5'-деокси-5'-аминоаденозина с ω-аминокислотами как интермедиатов для разрабатываемых противовирусных препаратов. Синтез проводили по следующей схеме (Схема 1):

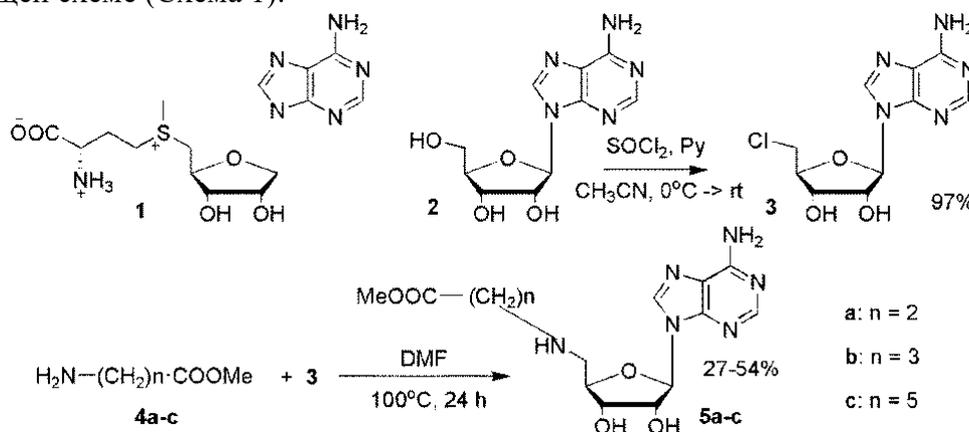


Схема 1. Синтез аминокислотных производных 5'-аминоаденозина.

5'-деокси-5'-хлораденозин (**3**) получили из аденозина (**2**) по описанной ранее методике [3] и ввели в реакции с 5-кратным молярным избытком метиловых эфиров аминокислот – β-аланина (**4a**), γ-аминоасляной (**4b**) и 6-аминогексановой (**4c**) в диметилформамиде при 100°C. Продукты реакций **5a-c** выделяли колоночной хроматографией на силикагеле и охарактеризовали <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C-ЯМР спектрами, а также масс-спектрами. Выходы после очистки составили от 27 до 54% на хлораденозин. Соединения **5a-c** будут использованы в синтезе химерных молекул, предназначенных для направленной деградации вирусного белка NSP14 (метилтрансферазы вируса SARS-CoV2).

### Литература

1. Ahmed-Belkacem R., Hausdorff M., Delpal A., Sutto-Ortiz P., Colmant A.M.G., Touret F., et al. Potent Inhibition of SARS-CoV-2 nsp14 N7-Methyltransferase by Sulfonamide-Based Bisubstrate Analogues. *J Med Chem.* 2022;65(8):6231-49. doi: 10.1021/acs.jmedchem.2c00120.
2. Anglin J.L., Deng L., Yao Y., Cai G., Liu Z., Jiang H., et al. Synthesis and structure-activity relationship investigation of adenosine-containing inhibitors of histone methyltransferase DOT1L. *J Med Chem.* 2012;55(18):8066-74. doi: 10.1021/jm300917h.
3. Duclos R.I., Jr., Cleary D.C., Catcott K.C., Zhou Z.S. Synthesis and characterization of Sadenosyl-L-selenohomocysteine selenoxide. *J Sulphur Chem.* 2015;36(2):135-44. doi: 10.1080/17415993.2014.979173.





## Синтез новых $\alpha$ -гидроксифосфонатов с ароматическими заместителями у $\alpha$ -атома углерода

Седов А.Н.<sup>1</sup>, Давлетишин Р.Р.<sup>1</sup>, Курынцева П.А.<sup>2</sup>, Соловьева А.А.<sup>1</sup>, Ившин К.А.<sup>3</sup>

Инженер лаборатории элементоорганических соединений

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, институт экологии и природопользования, Казань, Россия

<sup>3</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

E-mail: [sedandrey1998@gmail.com](mailto:sedandrey1998@gmail.com).

Одним из важнейших классов фосфорорганических соединений являются  $\alpha$ -гидроксифосфонаты, многие из которых обладают гербицидными, антибактериальными, противогрибковыми, антиоксидантными и противовирусными свойствами, а также являются полезными предшественниками ряда родственных производных, представляющих потенциальный биологический интерес [1, 2]. Так, например, среди противовирусных агентов широкого спектра активности, содержащих фосфонатную группу хорошо известны аденинсодержащие ациклические нуклеозидфосфонаты, пролекарства адефовира и тенофовира, которые были одобрены для лечения гепатита В и ВИЧ-инфекции. [3, 4]

В настоящем исследовании по реакции Абрамова получена широкая серия  $\alpha$ -гидроксифосфонатов с целью их последующей модификации и исследования антимикробных и противовирусных свойств (Схема. 1).

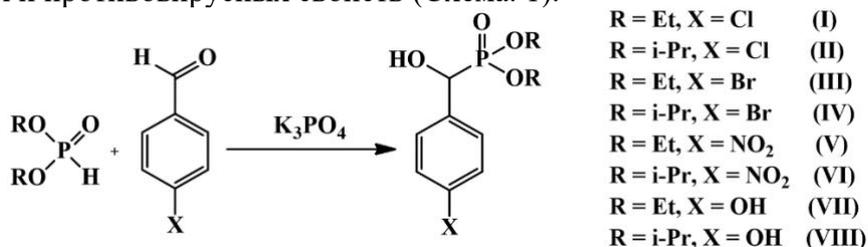


Схема 1. Схема синтез  $\alpha$ -гидроксифосфонатов I-VIII

Реакции протекали при комнатной температуре, без растворителя в течение 15 минут в присутствии фосфата калия как катализатора. Соединения I-IV, VII и VIII представляют собой порошки белого цвета, а соединения V и VI желтые порошки, все соединения были выделены из реакционной смеси и очищены методом перекристаллизации из гексана. Структура соединений I-VIII была подтверждена комбинацией методов ЯМР <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H, ИК-спектроскопией и рентгеноструктурным анализом. Установлено, что некоторые из полученных соединений проявляют антимикробное действие против ряда патогенных микроорганизмов человека и животных и грибов рода Candida.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00328, <https://rscf.ru/project/24-23-00328/>

### Литература

1. Desai J., Wang Y., Wang K., Wang S.R., Malwal E. Isoprenoid Biosynthesis Inhibitors Targeting Bacterial Cell Growth // ChemMedChem. 2016. Vol. 11. P. 2205-2215.
2. Dayde B., Pierra C., Gosselin G., Surleraux D., Llagouma A.T., Laborde C., Volle J.N., Virieux D., Pirat J.L. Synthesis of Unnatural Phosphonosugar Analogues // European Journal of Organic Chemistry. 2014. Vol.2014. P. 1333-1337.
3. De Clercq E. The acyclic nucleoside phosphonates from inception to clinical use: Historical perspective // Antiviral research. 2007. Vol. 75. P. 1-13.
4. Kasthuri M., Chaloin L., Perigaud C., Peyrottes S. Synthesis of (R)- and (S)- $\beta$ -hydroxyphosphonate acyclonucleosides: structural analogues of Adefovir (PMEA) // Tetrahedron: Asymmetry. 2011. Vol. 22. P. 1505-1511.





## Синтез производных 2,3-дигидро-1*H*-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазола

Сивачев А.А.<sup>1</sup>, Трефилова Е.А.<sup>2</sup>, Лебедев Д. С.<sup>3</sup>, Трушков И.В.<sup>4</sup>, Иванова О.А.<sup>1</sup>

Студент, 4 курс специалитета

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

<sup>2</sup>Школа имени маршала В. И. Чуйкова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
Москва, Россия

<sup>4</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Москва, Россия

E-mail: [sivachev.7227@gmail.com](mailto:sivachev.7227@gmail.com)

Разработка новых эффективных методов получения биоактивных азотсодержащих гетероциклов является важной задачей современной органической химии. В данной работе предложен новый метод телескопического синтеза производных 2,3-дигидро-1*H*-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазолов, основанный на катализируемом кислотами Льюиса раскрытии донорно-акцепторных циклопропанов. Из литературных данных известны вещества, содержащие бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазольный скелет, проявляющие свойства регулятора активности фактора  $\alpha$  некроза опухоли [1].

Разработанная схема синтеза состоит из простой последовательности трех стадий: 1) катализируемое  $Y(OTf)_3$  раскрытие донорно-акцепторных циклопропанов **1** *o*-фенилендиамином и его производными; 2) циклизация аддукта при кипячении в *o*-ксилоле в присутствии уксусной кислоты с образованием  $\gamma$ -пирролидонов **2**; 3) декарбоксилирование и самопроизвольная циклизация в условиях щелочного гидролиза с образованием трициклической целевой системы **3**. В результате был получен ряд ранее не описанных 2,3-дигидро-1*H*-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазолов с выходами от умеренных до высоких.

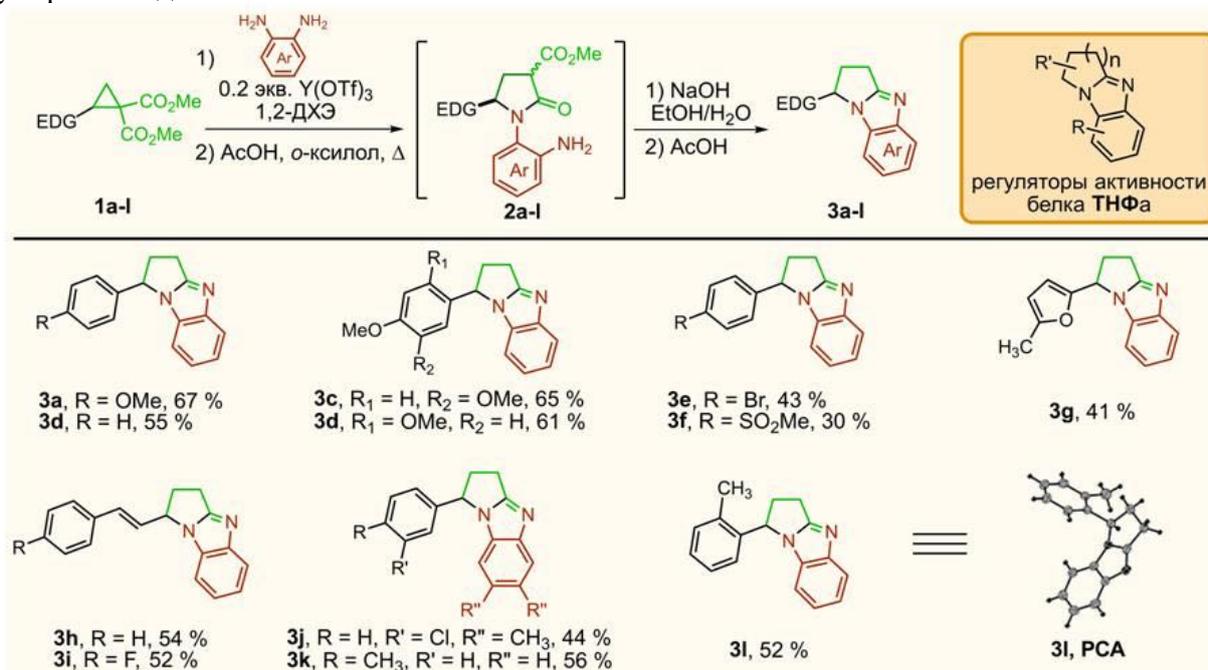


Схема 1. Синтез производных 2,3-дигидро-1*H*-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазола  
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 21-73-20095).

### Литература

1.R.P. Alexander, M.D. Calmiano, S. Defays, V. Durieu, M. Deligny, US Pat., US20160304523A1, 2016.





## Синтез 5-тио(оксо)тетразолзамещенных С-фосфоацетамидинов

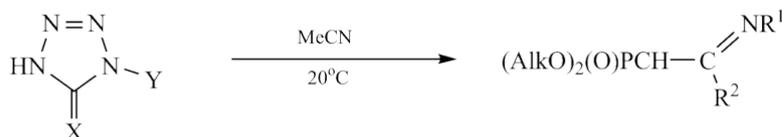
Сидорова А.П., Свиницкая Н.И.

Студент, 1 курс магистратуры

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

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

Кетенимины представляют собой класс электрононасыщенных соединений, обладающих высокой реакционной способностью. Благодаря этому они находят широкое применение в качестве интермедиатов и строительных блоков в органическом синтезе. Так, реакции с аминами открывают удобный доступ к получению еще одного класса практически полезных соединений – амидинов, имеющие в своем составе аминокгруппу, сопряженную с кратной связью C=N. Амидины проявляют разнообразную биологическую активность, что делает их потенциальными кандидатами для создания на их основе лекарственных средств. Так, амидиновый фрагмент (в составе гетероцикла) входит в структуру таких лекарственных препаратов, как нафтизин, галазолин, фентоламин, хлордиазепоксид и др. Одновременное введение тетразольного фрагмента и фосфонатной группы в структуру амидинов позволяет существенно расширить их синтетический и биологический потенциал. В продолжение исследований в области химии кетениминофосфонатов осуществлен атом-экономный синтез ряда новых несимметричных С-фосфоацетамидинов на основе реакции стабильных стерически затрудненных кетениминофосфонатов с 5-тио(оксо)тетразолами. Установлено, что реакции диалкил-2-(N-адамантил-1-ил/*трет*-бутил)иминоэтиленфосфонатов с замещенными 5-тио(оксо)тетразолами приводят к образованию соответствующих [2-(1-адамантил/*трет*-бутилимино)-2-(тетразолил)этил]фосфонатов с выходом 65–95%. Строение С-фосфонилированных ацетамидинов подтверждено данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ .



Alk = Me, Et;  $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$ , 1-Ad; X = S, O; Y = Alk, Ar;

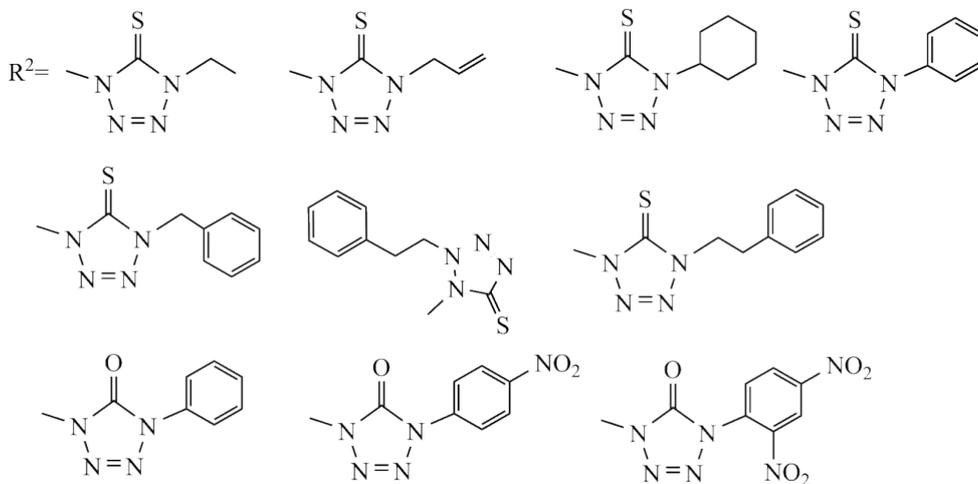


Схема 1. Синтез С-фосфонилированных 5-тио(оксо)тетразолсодержащих несимметричных ацетамидинов.





**Дизайн новых противоопухолевых агентов на основе стероидных структур**  
**Сидорюк А. В.<sup>1</sup>, Нуриева Е. В.<sup>2</sup>, Зефиоров Н. А.<sup>2</sup>, Кравцова О. Ю.<sup>3</sup>, Милаева Е. Р.<sup>2</sup>,**  
**Зефиорова О. Н.<sup>2</sup>**

*Студент, 4 курс специалитета*

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

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*ФГБНУ «ФИЦ оригинальных и перспективных биомедицинских и фармацевтических технологий», Москва, Россия*

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

Одной из ключевых проблем создания новых противоопухолевых препаратов является необходимость улучшения фармакокинетических свойств разрабатываемых химических соединений, главным образом, повышения их биодоступности в организме. Так, метаболит стероидного гормона эстрадиола 2-метоксиэстрадиол (2-МЕ) обладает заметной противоопухолевой активностью за счет связывания с клеточным белком тубулином и ингибирования полимеризации микротрубочек и относительно низкой общей токсичностью, однако его применение в терапии раковых заболеваний затруднено из-за быстрого метаболизма *in vivo*. Используемый в терапии рака простаты стероидный ингибитор синтеза андрогенов абиратерон (АВ) из-за низкой биодоступности используется в клинике в виде ацетатного пролекарства. Но биодоступность последнего также невысока и сильно варьируется в зависимости от жирности пищи, что требует применения очень высоких доз препарата и сложного для пациентов режима его приема. Это делает актуальным создание новых аналогов 2МЕ и АВ с улучшенной биодоступностью.

Для блокировки быстрого метаболизма 2-МЕ предложено два подхода – замена стероидного скелета 2-МЕ нестероидными группировками и создание пролекарств. В рамках первого подхода с помощью компьютерного молекулярного моделирования сконструированы структуры двух нестероидных миметиков 2-МЕ на основе бицикло[3.3.1]нонана. В рамках второго подхода для синтеза и биотестирования предложено «тройное» совместное пролекарство 2-МЕ с хлорамбуцилом. Поскольку токсическое действие хлорамбуцила к нормальным клеткам уменьшается при присоединении его молекулы к стероидным гормонам и их производным, для тройного конъюгата ожидался благоприятный токсикологический профиль. В качестве новых аналогов абиратерона предложены новые липофильные пролекарства АВ как депо-формы для парентерального введения. Перспективность создания таких пролекарств показана в патентной литературе на примере конъюгата АВ с жирными кислотами, эффективными в низких дозах на моделях *in vivo* (в том числе, на приматах).

Для синтезированного в работе тройного пролекарства 2МЕ с двумя молекулами хлорамбуцила обнаружена интересная и неожиданная способность увеличивать скорость сборки микротрубочек клеток А 549 без изменения их структуры. Из трех предложенных в работе липофильных пролекарств АВ в аналитически чистом виде и с приемлемым выходом получено только одно вследствие синтетических трудностей и проблем с выделением целевых соединений из сложных смесей продуктов. Первичные эксперименты по изучению синтезированного конъюгата АВ подтверждают, что оно является пролекарством: не обладает собственной активностью по отношению к молекулярной мишени СYP17A1 (цитохром P450 17A1), а в плазме крови крыс гидролизует до активной молекулы – абиратерона. Полученное соединение – хороший кандидат для тестирования на моделях *in vivo* в качестве новой вводимой парентерально депо-формы АВ.

*Работы по созданию производных абиратерона выполнены при поддержке гранта РНФ № 22-63-00016.*



**Синтез люминесцентных производных бензо[e]индола из 1H-1,2,3-триазолов****Симдянов И.В., Сахаров П.А., Новиков М.С.**

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,  
институт химии, Санкт-Петербург, РоссияE-mail: [ivane4e5@gmail.com](mailto:ivane4e5@gmail.com)

Соединения, содержащие трициклическую бензо[e]индольную систему, привлекают пристальное внимание специалистов разных областей интересными фотофизическими свойствами и высокой биологической активностью. Многие из этих производных обладают флуоресценцией и являются объектами активных исследований по разработке новых красителей и флуоресцентных меток для имиджинга опухолей. Отсутствие общих методов синтеза этих соединений обуславливает поиск новых подходов к этим структурам, и особенно таких, которые, наряду с формированием самого скелета, дополнительно обеспечивали бы введение активных функциональных групп для последующей химической настройки фотофизических свойств молекулы.

В данной работе разработан двухстадийный метод синтеза 1H-бензо[e]индолов **4** с тремя функциональными группами: сульфолимино-, гидрокси/метокси- и аминогруппой в положениях C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup> и C<sup>5</sup>, соответственно. Уникальность и привлекательность метода состоит в том, что целевой трициклический каркас собирается в две стадии только из молекул одного класса легкодоступных соединений, 1H-1,2,3-триазолов, причем две из них (триазолы **1** и **2**) формируют пиррольную часть каркаса, а третья триазольная компонента (триазол **3**) аннелирует к ней нафталиновое ядро. В докладе обсуждается синтетический потенциал и ограничения нового метода формирования бензо[e]индольной системы, реализующегося через последовательность «каталитическое трансаннелирование 1,2,3-триазолов 1,2,3-триазолами [1]/СН-внедрение азавинилкарбена/электрофильная циклизация». Все синтезированные в работе новые 1H-бензо[e]индолы обладают люминесценцией с максимумом испускания в области 520 нм и квантовым выходом около 35%.

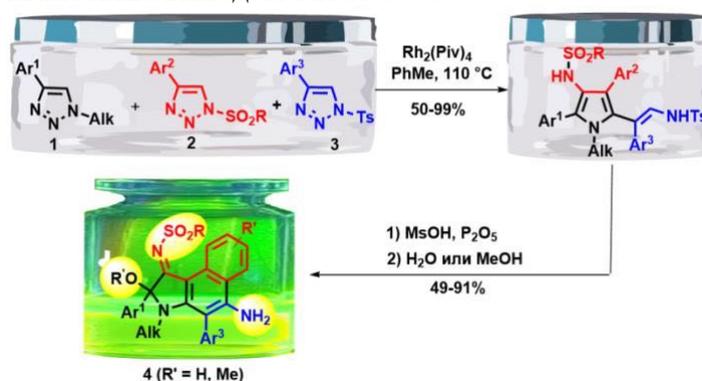


Схема 1. Новый метод сборки бензо[e]индольного каркаса

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№23-13-00115) с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ: магнитно-резонансные методы исследования, методы анализа состава вещества и рентгенодифракционные методы исследования.

**Литература**

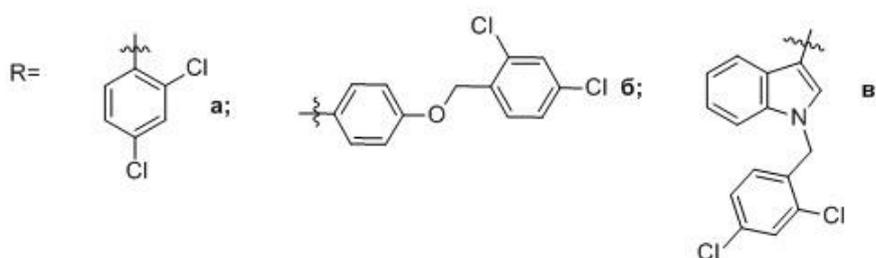
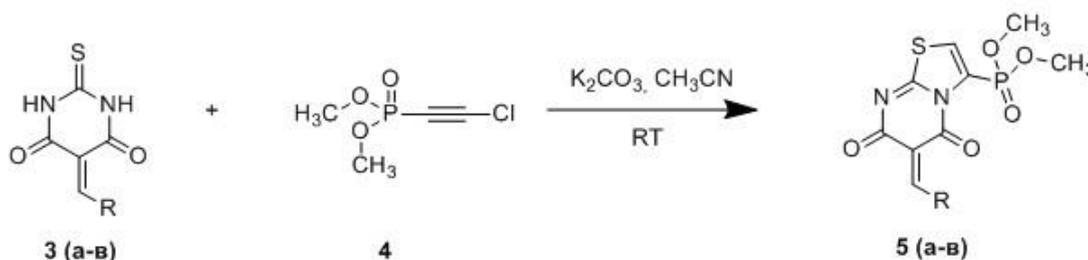
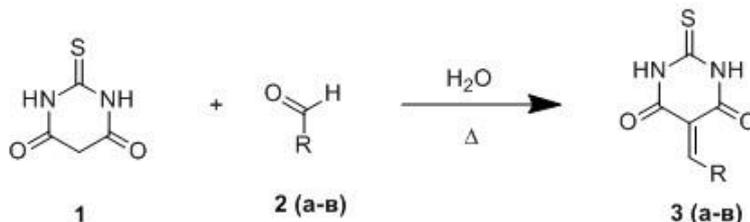
1. Koronotov A.N., Afanaseva K.K., Sakharov P.A., Rostovskii N.V., Khlebnikov A.F., Novikov M.S. Rh(II)-Catalyzed denitrogenative 1-sulfonyl-1,2,3-triazole-1-alkyl-1,2,3-triazole cross-coupling as a route to 3-sulfonamido-1H-pyrroles and 1,2,3-triazol-3-ium ylides // *Org. Chem. Front.* 2021. Vol. 8. P. 1474-1481.



**Синтез и фосфонилирование 5-R-2-тиоксодигидропиримидин-4,6(1H,5H)-дионов****Скрылькова А.С., Епифанцева В.Э., Егоров Д.М.***Студентка, 6 курс специалитета**Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра органической химии, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [askylkova@gmail.com](mailto:askylkova@gmail.com)*

В последние годы значительное внимание уделяется химии сложных полифункциональных соединений, содержащих фрагменты азота, серы или кислорода. Производные тиобарбитуровой кислоты привлекают внимание ученых благодаря высокой доступности данных соединений и широкому спектру биологической активности. Также особый интерес вызывают полифункциональные соединений, в состав которых входит несколько фармакофорных групп. Введение фосфорного фрагмента может расширить спектр биологической активности, а также уменьшить токсичность. Поэтому создание новых фосфонилированных гетероциклических соединений является актуальным направлением органической химии.

В данной работе нами были получены 5-R-2-тиоксодигидропиримидин-4,6(1H,5H)-дионы **3 (а-в)** взаимодействием тиобарбитуровой кислоты **1** с соответствующим альдегидом **2 (а-в)**, реакцию проводили в дистиллированной воде при постоянном перемешивании и нагреве. Выходы варьировались в диапазоне 88-92%. Далее была реализована реакция производных тиобарбитуровой кислоты **3 (а-в)** с диметилхлорэтинилфосфонатом **4** в присутствии карбоната калия в ацетонитриле. Полная конверсия достигалась за 8-10 часов, полученные диметил (Z)-(6-R-5,7-диоксо-6,7-дигидро-5H-тиазоло[3,2-a]пиримидин-3-ил)фосфонаты **5 (а-в)** перекристаллизовывали из смеси этилацетат-петролейный эфир. Выходы варьировались в диапазоне 83-90%.



Строение полученных соединений подтверждено методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ .

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



## Озонолиз соединений с кратной связью углерод-азот как селективный метод синтеза биспероксидов

Слигузова Д.Ю.<sup>1,2</sup>, Будехин Р.А.<sup>1,2</sup>, Фоменков Д.И.<sup>1,2</sup>, Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>

Студент, 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: [dasha.sliguzova@yandex.ru](mailto:dasha.sliguzova@yandex.ru)

Органические пероксиды являются перспективным классом соединений, нашедшим свое применение в различных областях химической промышленности, например, в качестве инициаторов радикальной полимеризации, реагентов для сшивки полимеров, топливных добавок, а также окислительных агентов. Кроме того, класс органических пероксидов чрезвычайно богат соединениями, проявляющими различные виды биологической активности [1]. Однако, несмотря на более чем вековую историю химии пероксидов и широкую область применения данных соединений, до сих пор является актуальной проблема их селективного синтеза.

Одним из основных методов получения органических пероксидов является озонолиз алкенов. Ключевым интермедиатом данной реакции является пероксикарбениевый цвиттер-ион (карбонил-оксид, интермедиат Криге), обладающий широким синтетическим потенциалом [2]. Однако, озонолиз алкенов имеет существенный недостаток – в ходе реакции происходит одновременное образование сразу двух интермедиатов Криге и двух карбонильных соединений, которые могут взаимодействовать друг с другом с образованием широкого ряда продуктов. Озонолиз молекул, содержащих кратную связь углерод-азот, приводит к образованию единственного карбонил-оксида, который можно селективно улавливать сторонним реагентом (Схема 1).

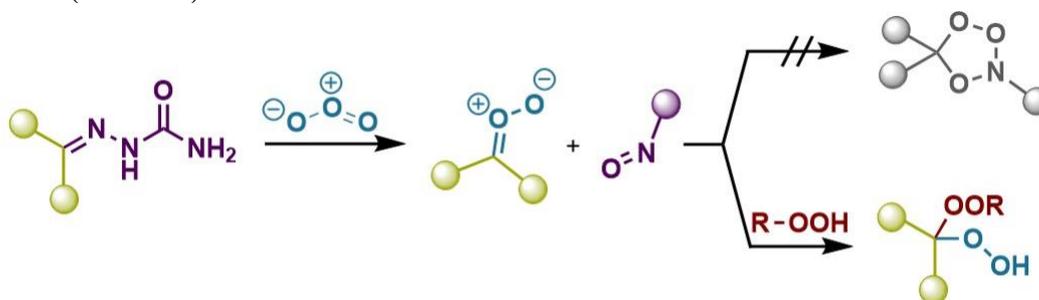


Схема 2. Озонолиз семикарбазонов в присутствии нуклеофила

В настоящей работе обнаружено, что реакция озонолиза производных карбонильных соединений – семикарбазонов, в присутствии гидропероксидов приводит к образованию геминальных биспероксидов с двумя различными пероксидными фрагментами в одной молекуле. Данный трехкомпонентный метод синтеза несимметричных биспероксидов из легкодоступных молекул является очень привлекательным и позволяет использовать широкий ряд семикарбазонов и гидропероксидов в качестве субстратов.

### Литература

1. Vil' V. A. et al. Peroxides with anthelmintic, antiprotozoal, fungicidal and antiviral bioactivity: properties, synthesis and reactions //Molecules. – 2017. – Т. 22. – №. 11. – С. 1881.
2. Hassan Z. et al. Criegee intermediates beyond ozonolysis: Synthetic and mechanistic insights //Angew. Chem. Int. Ed. – 2021. – Т. 60. – №. 28. – С. 15138-15152.

## Получение и термические аэробные трансформации трёхкомпонентных аддуктов 2-фенил-2-имидазолинов, диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты и метилпропиолата

Смирнова А.С., Вакуленко С.И., Голанцов Н.Е.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва, Россия

E-mail: [sm\\_anastasiyas@mail.ru](mailto:sm_anastasiyas@mail.ru)

Ранее нашей научной группой были изучены реакции 2-имидазолинов с метилпропиолатом [1]. В данной работе исследовались реакции 2-фенил-2-имидазолинов **1** с электронодефицитными алкинами – диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (АДКЭ) и метилпропиолатом.

В качестве исходных соединений использовались ранее полученные циклизацией соответствующих амидоспиртов 1-замещённые 2-фенил-2-имидазолины **1**. Синтез аддуктов **2** проводилась при 0–5°C, раствор АДКЭ и метилпропиолата добавляли по каплям в течение 15 минут, реакция проходила за 1 ч. Аддукты **2** выделялись методом колоночной хроматографии и представляли собой аморфные вещества желтого цвета (Схема 1).

Следующий этап работы заключался в кипячении аддуктов **2** в о-ксилоле в присутствии кислорода воздуха. После исчезновения исходного вещества (1,5–2 ч) тёмно-красную реакционную смесь охлаждали и в результате колоночной хроматографии были выделены флуоресцирующие продукты **3a,b** с максимумами испускания 489 и 512 нм, соответственно. (Схема 1).

Полученные соединения **2** и **3** охарактеризованы совокупностью спектральных характеристик (ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, ИК, HRMS), подтверждающих их структуру.

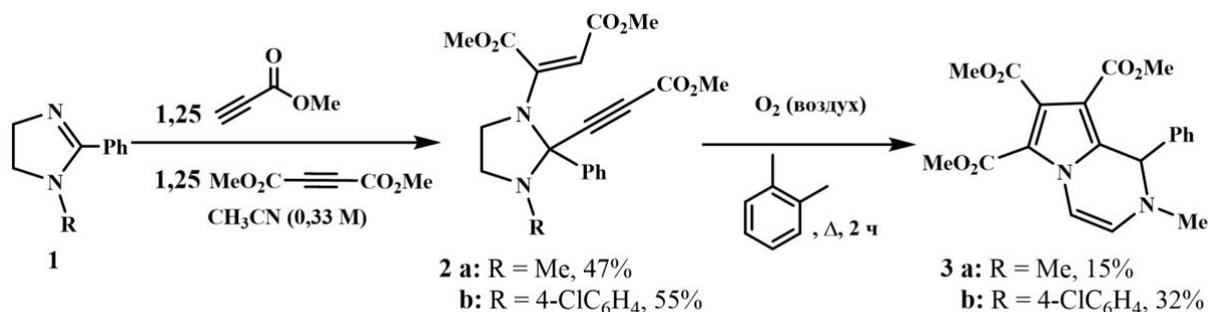


Схема 1. Трёхкомпонентная реакция образования аддуктов **2** и их дальнейшая трансформация при кипячении в о-ксилоле

Проведение термической трансформации аддукта **2a** в хлорбензоле в присутствии серы не привело к существенному повышению выхода соединения **3a**, в то же время использование таких окислителей, как хлоранил или DDQ и вовсе приводило только к смообразным продуктам.

Таким образом, нами показана возможность образования трёхкомпонентных аддуктов 2-имидазолинов, ацетилендикарбонового эфира и метилпропиолата, а также их превращения в производные 1,2-дигидропирроло[1,2-а]пиразина.

### 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**, 22 (12), 4726–4731.

**Получение 5,6,7,8-тетрагидроимидазо[1,2-а]пирозин-3-аминов на основе реакции****Гребке-Блекборна-Бьенайме****Смирнова Д.С., Сапегин А.В.***Студент, 1 курса магистратуры**Санкт-Петербургский Государственный Университет,**Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [smirnova-darya-s@yandex.ru](mailto:smirnova-darya-s@yandex.ru)*

Многокомпонентные реакции, в том числе Гребке-Блекборна-Бьенайме (далее реакция ГББ), являются весьма эффективным подходом к синтезу сложных органических каркасов. Зачастую, получающиеся соединения обладают широким кругом биологической активности [1]. Однако последующим модификациям формируемых молекулярных систем уделяется весьма мало внимания, хотя это позволило бы еще больше разнообразить спектр применения получаемых по реакции ГББ соединений [2].

Целью данного исследования стало получение на основе реакции ГББ и последующей стадии модификации гетероциклических систем, в которых имидазольный цикл конденсирован с пиперазиновым фрагментом. Данные структуры привлекают наше внимание в качестве потенциальных агонистов к рецепторам TAAR1, активно исследуемым мишеням в области лечения психотических расстройств [3].

Для синтеза целевых соединений нами был применен двухстадийный подход, изображенный на Схеме 1. В качестве неизменного компонента в реакции ГББ выступил 2-аминопирозин **1**. За вариативную часть отвечали различные альдегиды **2** и изоцианиды **3**. Реакция ГББ протекала в среде безводного диоксана при комнатной температуре и катализе HCl за 72 ч. Таким образом был получен ряд соединений **4** с выходами 70-90 %.

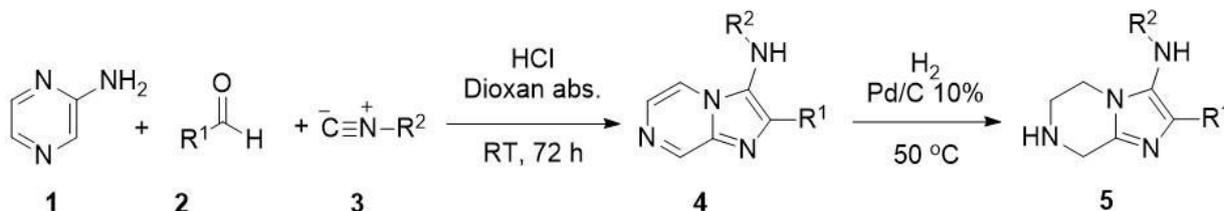


Схема 1. Синтез по многокомпонентной реакции Гребке-Блекборна-Бьянаме с последующим восстановлением.

На следующей стадии полупродукты **4** подверглись каталитическому гидрированию на 10% Pd/C в растворе диоксана при нагревании до 50 °С, степень протекания реакции контролировалась с помощью ВЭЖХ. Выходы этой стадии варьировались от 65 до 85%.

Таким образом нами была получена серия замещённых 5,6,7,8-тетрагидроимидазо[1,2-а]пирозин-3-аминов, которые будут испытаны в качестве агонистов к рецепторам TAAR1.

**Литература**

1. Sapegin A., Rogacheva E., Kraeva L. Novel 5-Nitrofuranyl-Tagged Imidazo-Fused Azines and Azoles Amenable by the Groebke-Blackburn-Bienaymé Multicomponent Reaction: Activity Profile against ESKAPE Pathogens and Mycobacteria // *Biomedicines*. 2022. Vol. 10, iss. 9. P. 2203.
2. Krasavin M., Dar'in D., Balalaie S. Post-condensational modifications of the Groebke-Blackburn-Bienaymé reaction products for scaffold-oriented synthesis // *Tetrahedron Letters*. 2021. Vol. 86. P. 153521.
3. Alnefeesi Y., Tamura J. K., Lui M. W. Trace amine-associated receptor 1 (TAAR1): Potential application in mood disorders: A systematic review// *Neuroscience & Biobehavioral Reviews*. 2021. Vol. 131. P. 192-210.



**Синтез и оценка биологической активности  
N-замещенных андрост-5-ено[16 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -d]пиразолинов**  
Смирнова Н.В.<sup>1,2</sup>, Щербаков А.М.<sup>3</sup>, Волкова Ю.А.<sup>1</sup>, Заварзин И.В.<sup>1</sup>

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>3</sup>ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России, Москва, Россия

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

Стероиды с гетероциклическими фрагментами обладают широким спектром биологической активности [1]. Они находят применение в качестве антибактериальных (противотуберкулезных), противомикробных, противоопухолевых и противопаразитных препаратов [2,3]. В настоящей работе в качестве платформы для разработки новых противораковых агентов предложены N-замещенные андрост-5-ено[16 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -d]пиразолины. Синтез целевых соединений **3** был осуществлен конденсацией 3 $\beta$ -ацетоксипрегна-5,16-диен-20-она (**1**) с функционализированными тиогидразидами **2** в кислых условиях (Схема 1). Была продемонстрирована общность подхода для получения карбоксамидзамещенных производных и их фосфорных аналогов. Выходы продуктов варьировались от 23 до 73 %. По результатам предварительных биологических исследований найдена антипролиферативная активность андрост-5-ено[16 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -d]пиразолинов в отношении клеток гормонозависимого рака молочной железы.

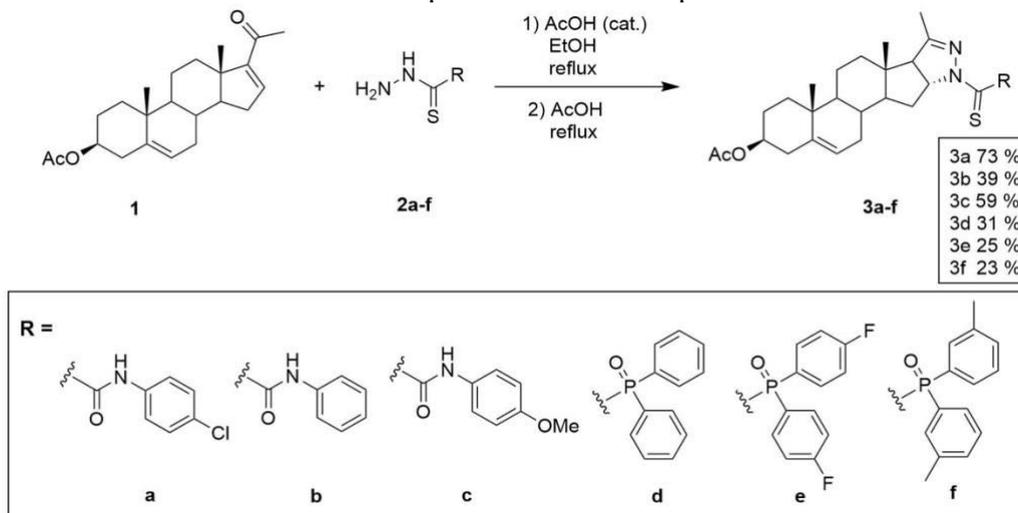


Схема 1.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-13-00161.

### Литература

1. Stulov, S. V., Misharin, A. Yu. Synthesis of steroids with nitrogen-containing substituents in ring D (Review) // Chem. Heterocycl. 2012. Vol. 48. P. 1431–1472.
2. Merlani M. I., Kemertelidze E. P., Papadopoulos K., Men'shova N. I. Some Derivatives of 5 $\alpha$ -Ketosteroid Hydrazones: Synthesis from Tigogenin and Antituberculosis Activity // Russ. J. Bioorg. 2004. Vol. 30. P. 497-501.
3. Komendantova A. S., Scherbakov A. M., Komkov A. V., Chertkova V. V., Gudovanniy A. O., Chernoburova E. I., Sorokin D. V., Dzichenka Y. U., Shirinian V. Z., Volkova Y. A., Zavarzin I. V. Novel steroidal 1,3,4-thiadiazines: Synthesis and biological evaluation in androgen receptor-positive prostate cancer 22Rv1 cells // Bioorg. Chem. 2019. Vol. 91. 103142.



## Пероксидирование N-гетероциклических соединений *tert*-бутилгидропероксидом Соболева А.А.<sup>1</sup>, Барсегян Я.А.<sup>2</sup>, Виль В.А.<sup>2</sup>, Терентьев А.О.<sup>2</sup>

Студентка, 2 курс магистратуры

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

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия  
E-mail:

Разработка новых методов синтеза органических пероксидов приобретает все большую актуальность вследствие обнаружения у этих соединений противомаларийной, противораковой и противовирусной активности. С другой стороны, азотсодержащие гетероциклы являются фундаментом органической химии. Они получили широкое распространение в фармацевтических препаратах, агрохимикатах, ароматизаторах, органических красителях и пигментах. Главная идея настоящей работы - соединить N-гетероциклическую и пероксидную части в одной молекуле, преодолев более выгодные процессы переноса активного кислорода.

В последнее время *tert*-бутилгидропероксид зарекомендовал себя как эффективный пероксилирующий агент: разработаны подходы по пероксидированию различных алкенов, карбонильных соединений и C-H кислот [1, 2]. В рамках настоящего исследования предложена реакция пероксидирования некоторых N-гетероциклических соединений *t*-BuOOH с образованием нового класса органических пероксидов (Схема 1).

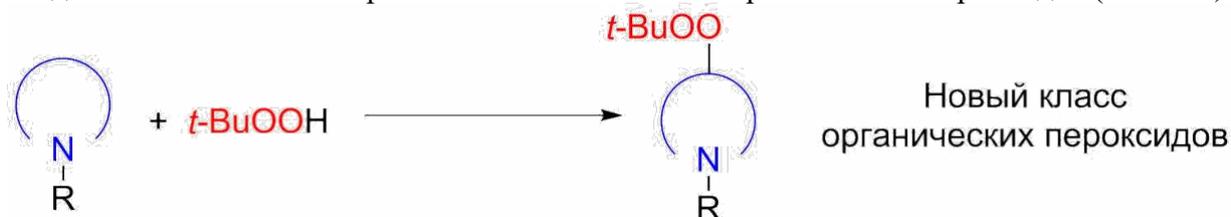


Схема 1. Общая схема пероксидирования N-гетероциклических соединений *t*-BuOOH

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-10016.

### Литература

1. Terent'ev A.O., Borisov D.A., Semenov V.V., Chernyshev V.V., Dembitsky V.M., Nikishin G.I. Selective Synthesis of Unsymmetrical Peroxides: Transition-Metal-Catalyzed Oxidation of Malononitrile and Cyanoacetic Ester Derivatives by *tert*-Butyl Hydroperoxide at the  $\alpha$ -Position // *Synth.* 2011. Vol. 13. P. 2091-2100.
2. Terent'ev A.O., Borisov D.A., Yaremenko I.A., Chernyshev V.V., Nikishin G.I. Synthesis of Asymmetric Peroxides: Transition Metal (Cu, Fe, Mn, Co) Catalyzed Peroxidation of  $\beta$ -Dicarbonyl Compounds with *tert*-Butyl Hydroperoxide // *J. Org. Chem.* 2010. Vol. 75. P. 5065-5071.



**Электрохимическое роданирование производных гидрокси- и алкоксибензола****Соколов А.Е.<sup>1,2</sup>, Моисеева Н.В.<sup>1</sup>, Кокорекин В.А.<sup>1,2</sup>***Студент, 5 курс специалитета*<sup>1</sup>*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Сеченовский университет, Москва, Россия**E-mail: [sokol181101@gmail.com](mailto:sokol181101@gmail.com)*

Производные гидрокси- и алкоксибензолов обладают биологической активностью и входят в состав ряда антимикробных лекарственных препаратов (тетрациклины, амоксициллин, рифампицин, ванкомицин, кетоконазол). Арилроданиды обладают высоким фармакологическим потенциалом (в т.ч. противогрибковой и антибактериальной активностью). В связи с этим, представляет интерес роданирование фенолов и их производных с ожидаемым выходом к более активным соединениям.

В настоящее время электроорганический синтез является одним из активно развивающихся направлений современной органической химии. Мы получаем возможность проводить синтезы в мягких условиях и использовать электрический ток вместо химических окислителей (в т.ч. соединений тяжелых металлов). По итогу снижаются экономические затраты и пагубное влияние на экологию.

Нами разработан эффективный метод синтеза серии моно- и дородано-производных гидрокси- и алкоксибензолов (в т.ч. природных соединений: тимола, эвгенола, ванилина, вератрола), основанный на анодном окислении  $\text{SCN}^-$  в присутствии исходного арена и кислоты Льюиса в качестве катализатора. Важно отметить комплексное использование в данной работе метода циклической вольтамперометрии в качестве инструмента планирования и мониторинга процесса синтеза, а также оценки реакционной способности исходных соединений.

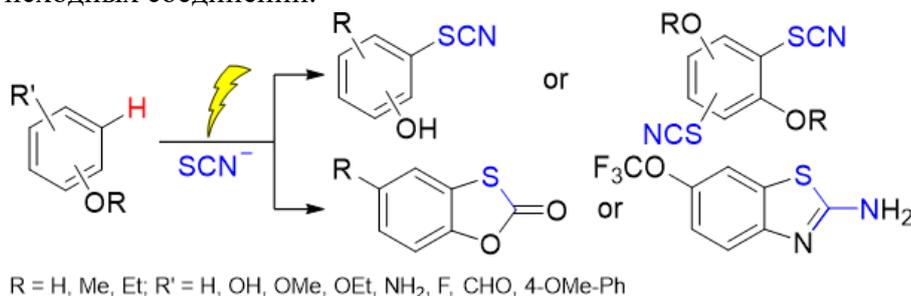


Рис. 1. Общая схема процесса электроокислительного роданирования

В ходе проведения биоиспытаний ряд полученных роданопродуктов показал выраженную и селективную фунгистатическую и фунгицидную активность, сопоставимую с флуконазолом и амфотерицином Б. Полученные данные вносят вклад в развитие методологии электроокислительной C-H-функционализации и создают предпосылки для создания новых лекарственных препаратов и агрохимикатов.

## Несимметричные пинцрные комплексы палладия *S,C,N*-типа на основе тиокарбаматных лигандов: синтез и противоопухолевая активность Спиридонов А.А.

Аспирант, 1 года обучения

Институт Элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук

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

В связи с распространением онкозаболеваний одной из основных задач современной науки является разработка новых, более эффективных и селективных химиотерапевтических средств, где центральную роль играют комплексы переходных металлов [1]. В последние годы особое внимание уделяют металлокомплексам так называемого пинцрного типа, в которых наличие легко модифицируемого тридентатного каркаса обеспечивает возможность тонкой настройки свойств системы [2]. Одним из наиболее перспективных классов металлосодержащих противоопухолевых агентов являются пинцрные комплексы палладия(II) с полулабильной координацией *S,C,N*-типа. Принимая это во внимание, нами были разработаны методы синтеза двух новых серий гибридных пинцрных лигандов, сочетающих тиокарбаматную донорную группу с иминным или бензотиазольным фрагментом (Рис. 1). При изучении комплексообразующих свойств полученных соединений по отношению к ионам Pd(II) была показана возможность их прямого циклометаллирования не только в растворе, но и в отсутствие растворителя по недавно разработанной в нашей группе новой экологически безопасной методологии.

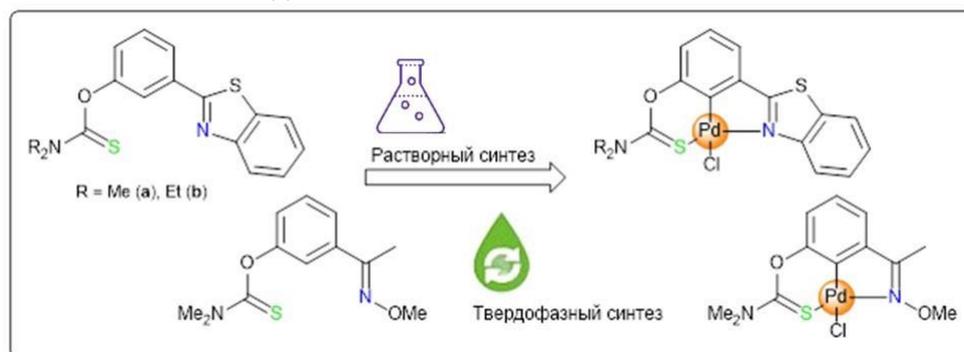


Рис. 1. Несимметричные пинцрные лиганды на основе тиокарбаматных производных и их циклометаллированные производные

Первичная оценка цитотоксичности полученных соединений, проведенная в НИИЦ онкологии им. Н. Н. Блохина на клетках различных опухолевых линий человека (рак толстой кишки (HCT116), рак молочной железы (MCF7), рак простаты (PC3), хронический миелогенный лейкоз (K562), множественная плазмочитома (AMO1) и лимфобластный лейкоз (H9)) выявила высокую активность циклометаллированных производных, обусловленную координацией ионами Pd(II). Особенно эффективным оказался палладацикл на основе диметиламинозамещенного бензотиазольного лиганда, который также проявил выраженную способность индуцировать клеточный апоптоз, что подтверждает перспективность дальнейшего поиска новых противоопухолевых агентов в ряду подобных соединений.

### Литература

1. Abdolmaleki S.; Aliabadi A.; Khaksar S. Riding the metal wave: A review of the latest developments in metal-based anticancer agents // *Coord. Chem. Rev.* 2024. Vol. 501. P. 215579.
2. Wu S.; Wu Z.; Ge Q.; Zheng X.; Yang Z. Antitumor activity of tridentate pincer and related metal complexes // *Org. Biomol. Chem.* 2021. Vol. 19. P. 5254–5273.



**Нитрозилсерная кислота в реакциях с алкинами:**  
**Синтез полизамещенных 1,2- и 1,3-оксазолов и 1,2-дикетонов**  
**Староверова А.В.**

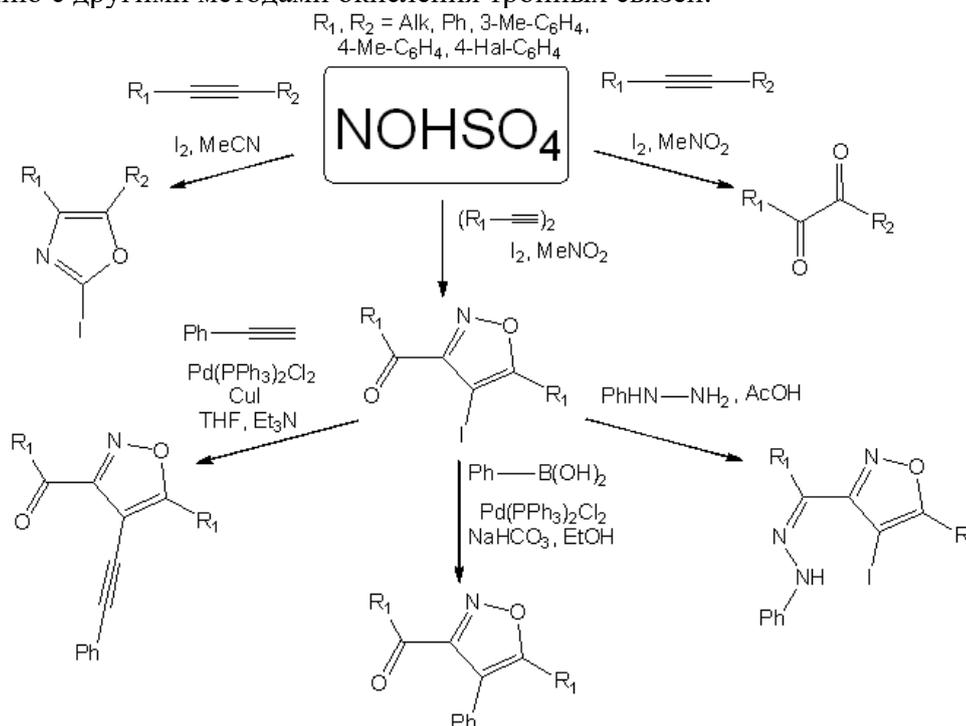
*Студентка, 5 курс специалитета*

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

*E-mail: [staroverovan01@yandex.ru](mailto:staroverovan01@yandex.ru)*

Нитрозилсерная кислота – дешевый доступный реагент, легко синтезируемый как в лабораторных условиях, так и в промышленных масштабах. Она имеет двойственную природу и применяется в органическом синтезе в качестве окислителя и нитрозирующего реагента [1]. Ее использование соответствует критериям «зеленой» химии: она легко гидролизуется, а образующиеся при этом соединения легко нейтрализуются в воде, что облегчает задачу обработки реакционной смеси и выделения продуктов реакции. В настоящей работе предлагаются условия для эффективного превращения алкинов в оксазолы и 1,2-дикетоны под действием нитрозилсерной кислоты.

Оксазолы являются представителями N,O-содержащих гетероциклических соединений и встречаются во многих природных объектах и фармацевтических препаратах [2]. Один из способов синтеза оксазолов заключается в окислении тройных связей до соответствующих гетероциклов. В большинстве случаев в данных реакциях в качестве окислителей/катализаторов используются дорогостоящие соединения палладия, золота, серебра. Предлагаемый нами метод отличают простота эксперимента, доступность реагентов, а также хорошие выходы, что делает его конкурентоспособным по сравнению с другими методами окисления тройных связей.



Наличие йода в оксазольном кольце обеспечивает возможность быстрой и эффективной модификации углеродного скелета для получения новых биологически-активных соединений.

### Литература

- Olah G.-A., Surya Prakash G.-K., Wang Q., Xing-Ya L. Nitrosylsulfuric Acid // Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. 2001.
- Jie Z., Jun M., Hong-zhi L., Yao C., Hao-peng S. The recent progress of isoxazole in medicinal chemistry // Bioorg. Med. Chem. 2018. Vol. 26(12). P. 3065-3075.



## Массив микрореакторов на основе паттернов смачивания для высокопроизводительного органического синтеза

Стародубцева К.В., Смирнов А.А., Карцев Д.Д.

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

E-mail: [starodubtseva@scamt-itmo.ru](mailto:starodubtseva@scamt-itmo.ru)

Проведение химических реакций в растворах имеет свои преимущества и недостатки. Присутствие реагентов в одной фазе способствует увеличению скорости процесса, однако взаимодействие с растворителем обычно представляется дополнительным барьером протекания реакций. Было показано, что увеличение площади поверхности реакционной массы, а также удаление растворителя при сохранении гомогенности может значительно увеличить скорость реакции. Данный эффект связывают с особенностями протекания процессов на разделе фаз, и, в том числе, с уменьшением степени сольватации реагирующих веществ [1].

Практическое применение данного феномена в органическом синтезе даёт возможность его миниатюризации и ускорения. Несмотря на это, описанные ранее методы микросинтеза имеют ограничения в плане их применения. Например, для оптимизации существующего метода электро-спрея (ESI, DESI) необходимо улучшить методику сбора капель с продуктом и сделать рабочую установку не столь усложненной и дорогой.

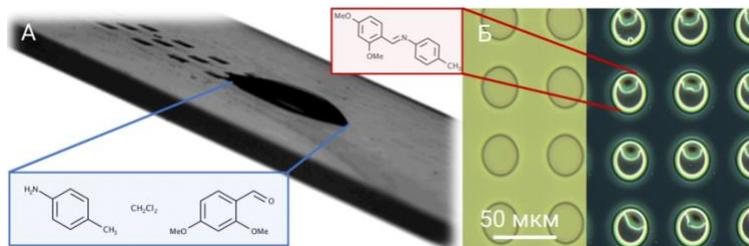


Рис. 1. А Нанесение массивов микрокапель методом бегущей капли; Б Селективность нанесения реакционной массы, массив микрореакторов

Целью данной работы является создание нового метода проведения реакций в микрообъемах, основанного на применении паттернов смачивания. Для характеристики нового метода модельные реакции будут проведены: на паттернах смачивания; известным методом ускорения реакций; классическим методом в растворе. На данный момент было показано, что паттерны смачивания позволяют наносить массивы микрореакторов. При этом удаление растворителя происходит при сохранении гомогенности среды реакции. Образование оснований Шиффа было выбрано в качестве одной из модельных реакций. Для проведения реакции новым методом, реакционная масса (2,4-диметоксибензальдегид 0.55 ммоль/мл и *p*-толуидин 0.5 ммоль/мл в дихлорметане) наносилась на паттерн смачивания методом бегущей капли (Рис. 1А). Полученный массив микрореакторов (Рис. 1Б) выдерживался при комнатной температуре и атмосферном давлении. Далее микрокапли с продуктом собирали с паттерна чистым растворителем. Полученный продукт характеризовали с помощью метода ик-спектроскопии (ATF-FTIR) и тонкослойной хроматографии. Уже через 30 минут в реакционной массе на паттерне заметна полная конверсия по толуидину (исчезновение сигнала валентных колебаний NH при 3300-3500 см<sup>-1</sup>), а также появление сигналов продукта реакции. В спектрах классической реакции за то же время не было обнаружено каких-либо изменений. Данные наблюдения подтверждают возможность ускорения реакций новым методом.

Исследование выполнено в рамках работы по проекту НИРМА №623100.

### Литература

1. Lingqi Qiu, Zhenwei Wei, Honggang Nie, R.G. Cooks. Reaction Acceleration Promoted by Partial Solvation at the Gas/Solution Interface // ChemPlusChem. – 2021. – Т. 86, № 10. – С. 1362-1365.



## Антидотная активность 7-(2-арил-1-циановинил)-1,2,3,4-тетрагидропиразоло[1,5-а][1,3,5]триазин-8-карбонитрилов по отношению к гербициду 2,4-Д

Степанова С.Ф., Семенова А.М.

Студент, 4 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)

Известно, что подсолнечник является чрезвычайно чувствительной культурой к гормональным гербицидам группы 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты (2,4-Д). В случаях непреднамеренного попадания гербицида на посеы подсолнечника потери могут составлять, в зависимости от дозы, вплоть до 100% [1]. Несмотря на интенсивные исследования по изысканию и созданию новых эффективных антидотов, защита вегетирующих растений подсолнечника от фитотоксического действия 2,4-Д в настоящее время остаётся актуальной и нерешенной задачей [2].

В качестве потенциальных антидотов как объектов исследования нами были выбраны 7-(2-арил-1-циановинил)-1,2,3,4-тетрагидропиразоло[1,5-а][1,3,5]триазин-8-карбонитрилы **1**, полученные аминотетрагидропиразолом 5-амино-3-(2-арил-1-циановинил)-1Н-пиразол-4-карбонитрилов **2** по Манниху под действием анилина и избытка водного формалина в среде ДМФА.



Схема 1. Аминотетрагидропиразолом 5-амино-3-(2-арил-1-циановинил)-1Н-пиразол-4-карбонитрилов

Изучение антидотного эффекта синтезированных соединений проводилось по методике, описанной в работе [2]. В ходе первичного скрининга было выявлено, что полученные соединения не обладают фитотоксическим действием. Соединения активны во всех концентрациях от 10<sup>-2</sup> до 10<sup>-5</sup> масс. %, что свидетельствует об общем иммуностимулирующем действии на культуры подсолнечника. Было обнаружено, что соединения **1a** и **1b** проявляют достаточно высокую антидотную активность по отношению к гербициду 2,4-Д на проростках подсолнечника. Соединение **1a** снижает отрицательное действие гербицида 2,4-Д на гипокотили и на 31-58% на корни, а соединение **1b** – на 48-63% и 52-62% соответственно.

### Литература

- Чкаников Д. И., Соколов М. С. Гербицидное действие 2,4-Д и других галоидфеноксикислот, М.: Наука, 1973. 95 с.
- Стрелков В.Д., Дядюченко Л.В., Дмитриев И.Г. Синтез новых гербицидных антидотов для подсолнечника. Краснодар: Просвещение-Юг, 2014. 79 с.



## Тандемное присоединение/элиминирование пиридиниевых илидов — новый метод функционализации алкенов

Стрельцов А.А., Измestьев А.Н., Газиева Г.А.

Аспирант, 1 год обучения

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского, Москва, Россия.

E-mail: [streltsov98@inbox.ru](mailto:streltsov98@inbox.ru)

Пиридиниевые илиды являются широко используемыми реагентами в синтезе гетероциклических соединений [1]. Обычно их реакции с электронодефицитными алкенами протекают через процессы [3+2]- или [2+1]-циклоприсоединения, что приводит к формированию производных индолизина [2] или циклопропана [3] соответственно (схема 1).

В настоящей работе обнаружено, что в реакциях с функционализированными имидазотиазолотриазинами **1** пиридиниевые илиды **2** реагируют по неизвестному ранее пути тандемного присоединения по Михаэлю и элиминирования молекулы пиридина, приводящему к образованию тетразамещенных олефинов **3**.

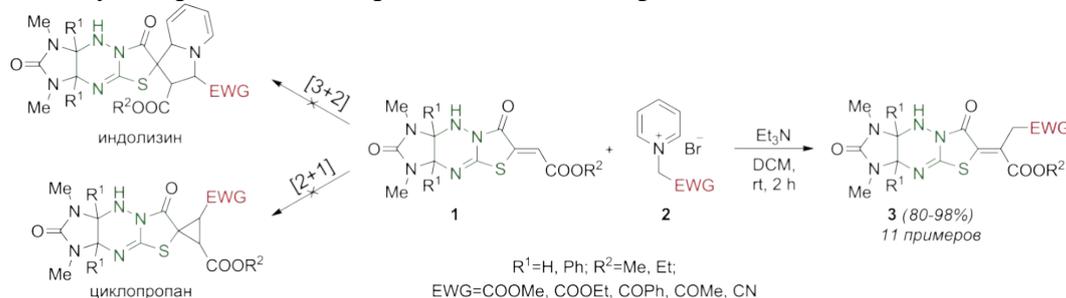


Схема 1. Реакция электронодефицитных алкенов с пиридиниевыми илидами

Для демонстрации общего характера протекания данной реакции были взяты и другие производные тиазолидин-4-она, а также *E/Z*-сульфанилбутеновых кислот, в результате чего были получены диэфиры **4–13** с хорошими выходами (рисунок 1).

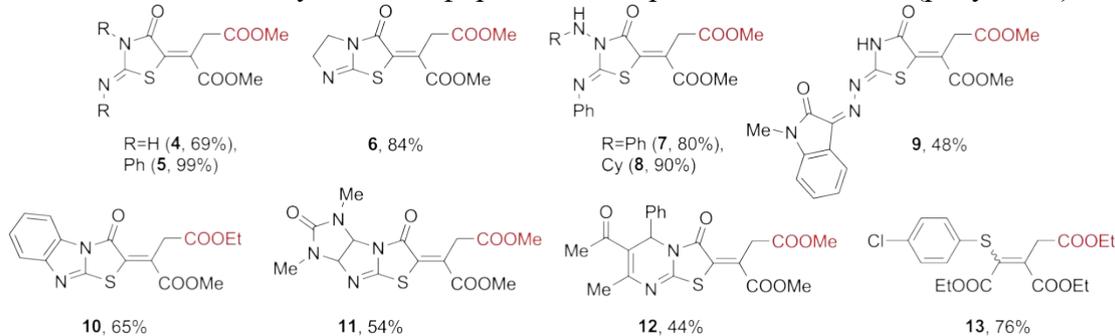


Рисунок 1. Полученные тетразамещённые продукты

Данная реакция может служить эффективным методом дополнительной функционализации кратных связей и использоваться в синтезе различных функционализированных производных янтарной и аконитовой кислот.

### Литература

- Jacobs J., Hende E. V., Claessens S., De Kimpe N. Pyridinium ylids in heterocyclic synthesis // *Current Organic Chemistry*. 2011. Vol. 15. P. 1340-1362.
- Motornov V. A., Tabolin A. A., Nelyubina Yu. V., Nenajdenko V. G., Ioffe S. L. Copper-mediated oxidative [3+ 2]-annulation of nitroalkenes and pyridinium ylides: general access to functionalized indolizines and efficient synthesis of 1-fluoroindolizines // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2019. Vol. 17. P. 1442-1454.
- Abaszadeh M., Seifi M. Ultrasound-assisted 1, 3-dipolar cycloaddition and cyclopropanation reactions for the synthesis of bis-indolizine and bis-cyclopropane derivatives // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2014. Vol. 12. P. 7859-7863.

**Синтез гликопорфиринов и изучение их свойств****Сукорева С.М., Усанёв А.Ю., Чуракова П.А.***Студент, 3 курс бакалавриата**МИРЭА – Российский технологический университет, Москва**E-mail: [s.sukoreva@yandex.ru](mailto:s.sukoreva@yandex.ru)*

На сегодняшний день исследователи прикладывают много усилий для изучения и разработки инновационных подходов к лечению онкологических заболеваний. Противоопухолевые препараты должны быть избирательно локализованы в опухолевых тканях. Вследствие увеличения концентрации лекарственного средства в опухолевом очаге уменьшается доза для достижения терапевтического эффекта.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – это метод, применяемый для лечения рака, основанный на использовании фотосенсибилизатора (ФС), активированного светом, и генерации активных форм кислорода (АФК), в том числе синглетного кислорода, гидроксильных и супероксидных радикалов.

Создание конъюгированных молекул приводит к снижению токсичности и повышению общего терапевтического эффекта лекарственного препарата. Использование гликоконъюгатов перспективно в качестве терапевтической стратегии при лечении рака. Конъюгация сахаридов с ФС обеспечивают лучшее усвоение их клетками, повышая общую фотосенсибилизирующую эффективность. Метаболизм глюкозы в опухолевых клетках представляет собой перспективную мишень для противоопухолевой терапии. Более ускоренный гликолиз внутри раковых клеток, известный как эффект Варбурга, приводит к усиленному поглощению ими сахара по сравнению со здоровыми клетками [1]. Следовательно, гликоконъюгаты могут демонстрировать повышенное накопление в опухолях в отличие от других противоопухолевых препаратов.

Задачей данного исследования является подавление гликолиза и предотвращение роста опухоли. Для этого выбран ингибитор фермента гексокиназы II – 2-дезоксид-глюкоза, которая в свою очередь предотвращает превращение глюкозы в глюкозо-6-фосфат. В работе предложен метод получения амфифильного мезо-арилпорфирина структурного типа АЗВ и его конъюгата с молекулой 2-дезоксид-глюкозы для направленного действия в ФДТ. Включение в тетрапиррольное кольцо атома Zn необходимо для повышения эффективности генерации синглетного кислорода. В настоящее время проводятся оптимизация синтеза, изучение физико-химических свойств полученных ФС, а также целевые соединения переданы на биологические исследования.

*Авторы выражают благодарность своим научным руководителям д.х.н. Брагиной Н.А. и к.х.н. Ждановой К.А. за организацию и поддержку данной работы.*

*Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект №22-73-10176)*

**Литература**

1. Warburg O. (1956) On the origin of cancer cells, *Science*, **123**, 309-314, doi: 10.1126/science.123.3191.309.



**Бифункциональные ингибиторы холинэстераз на основе производных пурина:  
синтез и антиацетилхолинэстеразная активность**  
**Сулейманов Э.Г.<sup>1,2</sup>, Семёнов В.Э.<sup>2</sup>, Шулаева М.М.<sup>2</sup>**

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

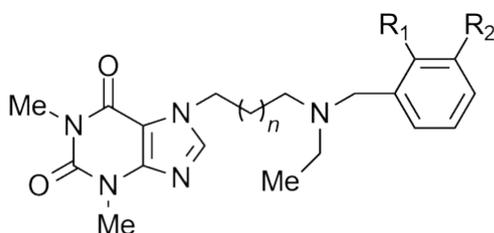
<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН  
Казань, Россия

E-mail: [eduard20001101929@gmail.com](mailto:eduard20001101929@gmail.com)

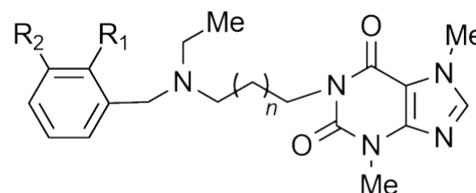
Болезнь Альцгеймера (БА) – наиболее распространенная причина деменции, прогрессирующего нарушения когнитивных функций, которая приводит к потере памяти, суждения и способности к самостоятельному существованию. По прогнозам ВОЗ, общее число людей с деменцией составит около 82 млн человек в 2030 году и 152 — к 2050 году.

Доступные в настоящее время методы лечения БА в основном направлены на облегчение симптомов заболевания путем воздействия на холинергическую систему. Ферменты ацетилхолинэстеразы (АХЭ) и бутирилхолинэстеразы (БухЭ), которые катализируют расщепление нейромедиатора ацетилхолина в холинергических синапсах, в настоящее время являются наиболее жизнеспособными терапевтическими мишенями для симптоматического лечения болезни Альцгеймера.

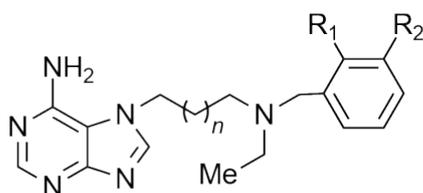
Нами синтезированы ингибиторы холинэстераз на основе производных пурина, а именно конъюгаты теофиллина, теобромина, аденина и ксантина с аминокбензильными фрагментами - моно-[нитро-, нитрил-, метоксикарбонилбензиламиноэтил]алкил]пурины (**1-4**) с варьируемым числом метиленовых групп в соединительных цепочках от тетра- до гексаметиленовых. Структура соединений (**1-4**) подтверждена данными ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-спектроскопии и масс-спектрометрии ESI MS.



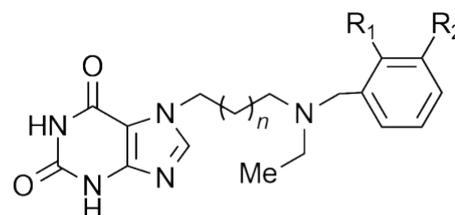
**1:** R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H, NO<sub>2</sub>, CN, C(O)OCH<sub>3</sub>; n = 2-4



**2:** R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H, NO<sub>2</sub>, CN, C(O)OCH<sub>3</sub>; n = 2-4



**3:** R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H, NO<sub>2</sub>, CN, C(O)OCH<sub>3</sub>; n = 2-3



**4:** R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H, NO<sub>2</sub>, CN; n = 3

Рис. 1. Структурная формула целевых соединений

У синтезированных конъюгатов с аминокбензильными фрагментами определялись среднеэффективные концентрации IC<sub>50</sub> в отношении холинэстераз – АХЭ и БухЭ, а также индекс селективности SI. Соединения-лидеры ингибируют фермент в наномолярных концентрациях, и проявляют селективность к АХЭ с индексом селективности, достигающим 5 порядков. Обсуждается профиль «структура-активность» синтезированных пуринов в отношении АХЭ в зависимости от числа метиленовых групп в соединительных цепочках и заместителя при бензольном кольце бензильного фрагмента.



## Сравнение классического полифункционального и лекарство-подобного фрагментных базисов для построения фармакофора на основе структуры активного центра белка

Сухоруков М.В., Морзунов И.А., Иванов Н.Н., Шульга Д.А., Палюлин В.А.

Аспирант, 2 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)

Для виртуального скрининга химических соединений моделируют фармакофоры, с помощью которых, на основе структур белков и их активных центров, находят новые потенциальные лекарственные препараты. Фрагментные базисы – наборы молекул и структурных фрагментов, соответствующих всем типам белок-лигандных взаимодействий – могут быть использованы для определения сайта связывания и построения фармакофора. В состав таких базисов могут входить как малые органические молекулы [1], так и фрагменты разрешённых к применению лекарственных препаратов [2].

Одни фрагменты, входящие в состав базиса, соответствуют одному типу взаимодействий (монофункциональные), другие – нескольким типам (полифункциональные). Во втором случае возможны различные источники фрагментов: малые молекулы, биологически активные соединения, лекарство-подобные молекулы и части их структур. Более того, несколько фрагментных базисов, отличающихся по составу, могут быть использованы для построения фармакофоров на основе структур белков различных классов.

В работе выполнено сравнение двух фрагментных базисов: классического полифункционального базиса, состоящего из малых органических молекул, и лекарство-подобного базиса, построенного на основе структур лекарственных препаратов, используемых в медицинской практике. Структуры, входящие в состав классического полифункционального базиса, перечислены в Таблице 1.

Таблица 1. Состав классического полифункционального фрагментного базиса

Полифункциональный базис						
Структура						

Сравнение энергий связывания и позиций связывания структур для исследуемых фрагментных базисов проведено на двух белках: протеазе ВИЧ-1 (PDB ID: 3PHV) и ретинол связывающем белке 4 (PDB ID: 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.

Результаты – особенности работы лекарство-подобного фрагментного базиса: невозможность соотнесения конкретного типа белок-лигандных взаимодействий в виду высокого разнообразия свойств в одном фрагменте; перекрытие нескольких типов взаимодействия в одном фрагменте; стерические ограничения фрагментов, затрудняющие полноценный анализ поверхности белка.

### 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.



**Карбоксильное производное пиридинсодержащего азакраун-эфира как перспективный лиганд для радиофармпрепаратов****Тарасенко О.В.<sup>1</sup>, Щукина А.А.<sup>2</sup>, Зубенко А.Д.<sup>2</sup>, Ощепков М.С.<sup>1</sup>***Аспирантка 1 года*<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, России**E-mail: taraseoksana@yandex.ru*

Одним из современных методов лучевой терапии рака является использование радиофармпрепаратов (РФП), которые представляют собой прочные комплексы лигандов с ионами радионуклидов, пришитые посредством линкера к векторной биомолекуле. В настоящее время самым широко применяемым хелатором является ДОТА (1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота), так как она образует устойчивые комплексы с широким кругом металлов, что открывает возможности для разработки РФП на основе этого комплексона. Однако ДОТА имеет и ряд недостатков, в частности, низкую скорость комплексообразования и требование повышенных температур для связывания катиона.

Использование пиридинсодержащего лиганда способно обеспечить высокую скорость комплексообразования в мягких условиях, а также термодинамическую стабильность и химическую инертность комплексов в физиологических условиях благодаря наличию жесткого пиридинового фрагмента в структуре комплексона [1].

Целью данной работы является разработка подходов к синтезу карбоксильного производного пиридинсодержащего азакраун-соединения, а также исследование его комплексообразующих свойств с катионами металлов медицинского назначения.

В результате работы предложен ранее не описанный способ синтеза карбоксильного производного **4** (схема 1), структура которого была подтверждена с помощью ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

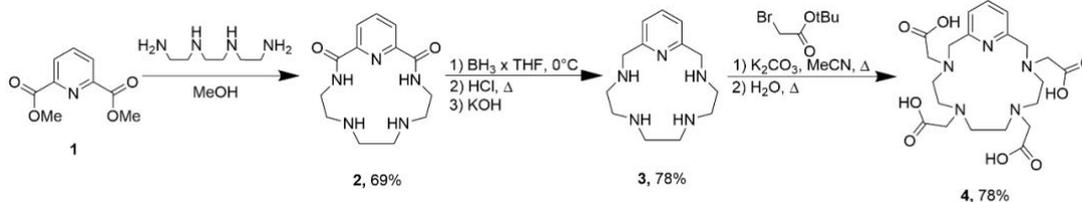


Схема 1. Синтез целевого лиганда

Изучение комплексообразующих свойств методом масс-спектрометрии показало образование комплексов с  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  в соотношении M:L= 1:1, результаты ЯМР-спектроскопии с  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  говорят об образовании комплексов с жесткой структурой, в которой катион фиксирован с участием всех гетероатомов макроцикла и хелатирующих групп. Мечение катионами  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  проходит в мягких условиях с высокими выходами, а исследование в сыворотке белков крови показало устойчивость полученных комплексных соединений к перехелатированию в конкурентной среде.

Таким образом тетраацетатное производное **4** является успешным аналогом ДОТА и может быть использовано в качестве лиганда для радиофармпрепаратов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 23-73-01270.*

**Литература**

1. Le Fur M., Beyler M., Molnar E. The role of the capping bond effect on pyclen  $^{\text{nat}}\text{Y}^{3+}/^{\text{90}}\text{Y}^{3+}$  chelates // Chemical Communications. – 2017. – Vol. 53. – P. 9534-9537.



## Гермилены и станнилены на основе лигандов O,N,O-типа: синтез, строение, каталитическая активность

Теплова К.Р.<sup>1</sup>, Серова В.А.<sup>2</sup>, Карлов С.С.<sup>2</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Баку, химический факультет, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

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

Крупным достижением в области научного исследования «тяжелых» аналогов карбенов стала серия работ группы М. Ф. Лапперта, опубликованных в 1970-х гг. В настоящее время изучение производных двухвалентных элементов 14-й группы (Si, Ge, Sn, Pb) является одним из быстро развивающихся направлений металлоорганической химии. «Тяжелые» аналоги карбенов, для которых также используется термин «тетриланы», могут быть использованы для синтеза различных металлоорганических соединений и интермедиатов, а также как инициаторы полимеризации с раскрытием цикла (ROP) циклических сложных эфиров. [1, 2]

Стоит отметить, что раньше эти производные рассматривались как нестабильные молекулы. Сегодня известно, что при наличии соответствующих факторов, стабилизирующих молекулу «тяжелого карбена», эти соединения являются устойчивыми. Стабилизация электронодефицитного центра в гермиленах и станниленах с помощью лигандов может осуществляться двумя путями. Кинетическая стабилизация предполагает введение инертных объемных заместителей в лиганд в виде групп, в непосредственной близости к атому металла, препятствующих подходу к реакционному центру молекулы. Термодинамическая стабилизация осуществляется донированием электронной плотности неподеленных электронных пар атома лиганда (N, S, P) на вакантную орбиталь атома металла 14-й группы. [3]

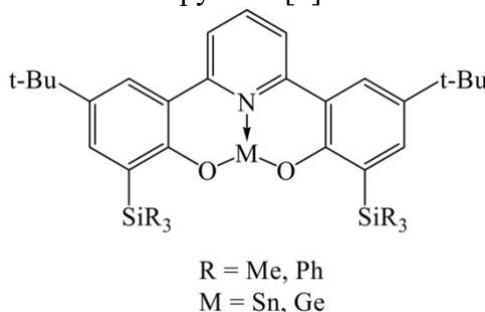


Рис. 1. Структура полученных комплексов на основе лигандов O,N,O-типа

Таким образом, в рамках данной работы нами был проведен синтез новых кремний-содержащих лигандов O,N,O-типа, позволяющих варьировать кислотность Льюиса центрального атома и стабилизировать геометрию молекулы, удобную для применения в катализе, также были получены комплексы на их основе и изучена каталитическая активность полученных комплексов олова в качестве инициаторов полимеризации с раскрытием цикла (ROP)  $\epsilon$ -капролактона.

### Литература

1. Mankaev B.N., Karlov S.S. Metal Complexes in the Synthesis of Biodegradable Polymers: Achievements and Prospects // Materials. 2023. Vol. 16, № 20. P. 6682.
2. Kricheldorf H.R., Weidner S.M. Syntheses of polylactides by means of tin catalysts // Polym. Chem. 2022. Vol. 13, № 12. P. 1618–1647.
3. Mizuhata Y., Sasamori T., Tokitoh N. Stable Heavier Carbene Analogues // Chem. Rev. 2009. Vol. 109, № 8. P. 3479–3511.



## Дивергентная схема синтеза 2-аминохинолинов, 2-аминоарилзамещенных циклопропанов и циклопропахинолонов на основе орто-аминозамещенных бензальдегидов

Тихонов Т.П.<sup>1</sup>, Шорохов В.В.<sup>1</sup>, Иванова О.А.<sup>1</sup>, Трушков И.В.<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 РАН, Москва, Россия

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

В данной работе на основе взаимодействия полифункциональных орто-NHTs-замещенных бензальдегидов **1** с СН-кислотами разработана дивергентная схема синтеза различных классов соединений: 1) 2-аминохинолинов, 2) 2-аминоарилзамещенных циклопропанов и 3) циклопропа[с]хинолонов.

В рамках исследования была найдена оригинальная трехкомпонентная домино-реакция с участием орто-аминобензальдегидов с малоновым эфиром и его аналогами, протекающая в присутствии уксусной кислоты и вторичных аминов и приводящая к образованию фармакологически важных 2-аминохинолинов **2** [1]. С другой стороны, конденсация бензальдегидов **1** с малоновым эфиром в мягких условиях под действием хлорида титана в присутствии пиридина приводит к образованию аддуктов Кневенагеля – алкенов, циклизация которых и последующее циклопропанирование по методу Кори-Чайковского приводит к образованию циклопропа[с]хинолонов **3**, скелет которых входит в состав ингибиторов обратной транскриптазы ВИЧ [2]. И наконец, непосредственное циклопропанирование аддуктов Кневенагеля ведет к образованию нового субкласса ранее не изученных 2-аминоарилзамещенных донорно-акцепторных циклопропанов **4**.

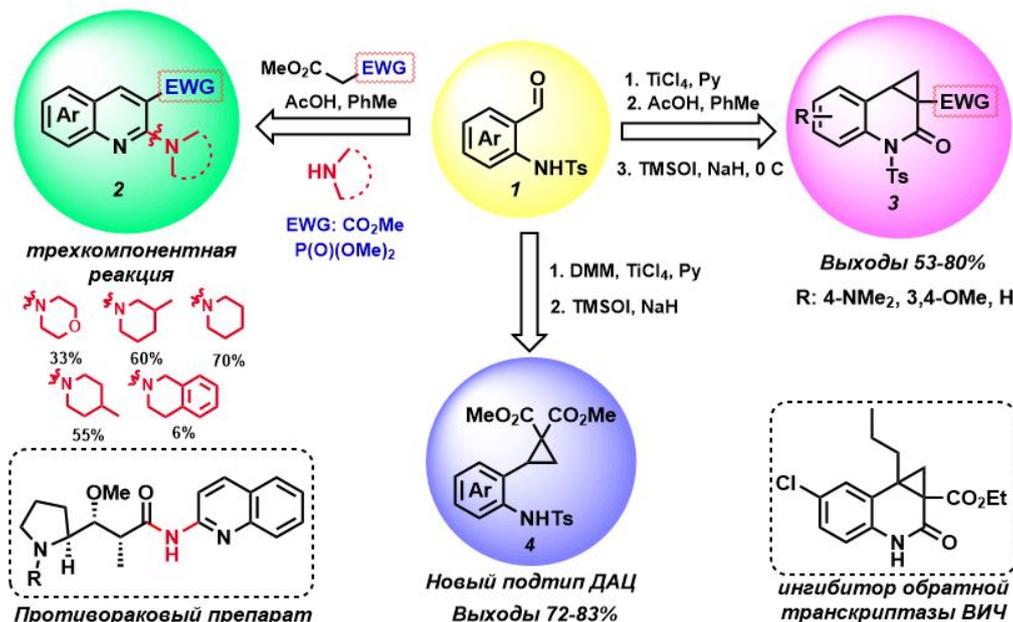


Схема 1. Дивергентная схема синтеза азагетротрициклов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-73-20095).

### Литература

- Pettit G. R., Hogan F., Toms S. Antineoplastic Agents. 592. Highly Effective Cancer Cell Growth Inhibitory Structural Modifications of Dolastatin 10 // J. Nat. Prod. 2011. Vol. 74. P. 962–968.
- Ellis D., Kuhen K. L., Anaclerio B., Wu B., Wolff K., Yin H., Bursulaya B., Caldwell J., Karanewsky D., He Y. Design, synthesis, and biological evaluations of novel quinolones as HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors // Bioorg. Med. Chem. 2006. Vol. 16. P. 4246-4251.





## Синтез новых $\beta$ -фосфорилированных производных четвертичных солей аммония

Толометова Д.А., Ермакова Е.А., Давлетшин Р.Р.

Студент 4 курса специалитета

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

E-mail: [tolometova3@gmail.com](mailto:tolometova3@gmail.com)

Одной из глобальных проблем общественного здравоохранения является, усиливающаяся с каждым годом, устойчивость патогенов к противомикробным препаратам. Резистентность микроорганизмов является естественным процессом эволюции штаммов, однако чрезмерное и нерациональное использование антимикробных препаратов ускоряет это природное явление. Известным способом решения данной проблемы является создание эффективных противомикробных средств.

Ранее в нашей исследовательской группе показано, что  $\alpha$ -фосфорилированные четвертичные соли аммония проявляют высокую антибактериальную активность в отношении патогенных микроорганизмов человека и животных [1-2]

В продолжении данного направления исследований нами разработана методика синтеза ряда  $\beta$ -фосфорилированных производных четвертичных солей аммония. Методика заключается в реализации серии последовательных синтезов (рис.1):

- получение триэтилфосфита **1** и диэтил 2-бромэтилфосфоната **2** [3];
- взаимодействие триэтилфосфита с дибромэтаном с получением диэтил 2-бромэтилфосфоната **2**;
- диэтил 2-бромэтилфосфонат **2** реагировал с диалкиламины с образованием во всех случаях диэтилвинилфосфоната: в реакционной смеси присутствовали гидробромиды соответствующих диалкиламинов. После добавления в реакционную смесь водного раствора щелочи и бензола (1:1) наблюдалось образование продуктов **3-6**;
- соединения **3-6** использованы в реакции с йодистыми алкилами с получением  $\beta$ -фосфорилированных производных четвертичных солей аммония **7-14**.

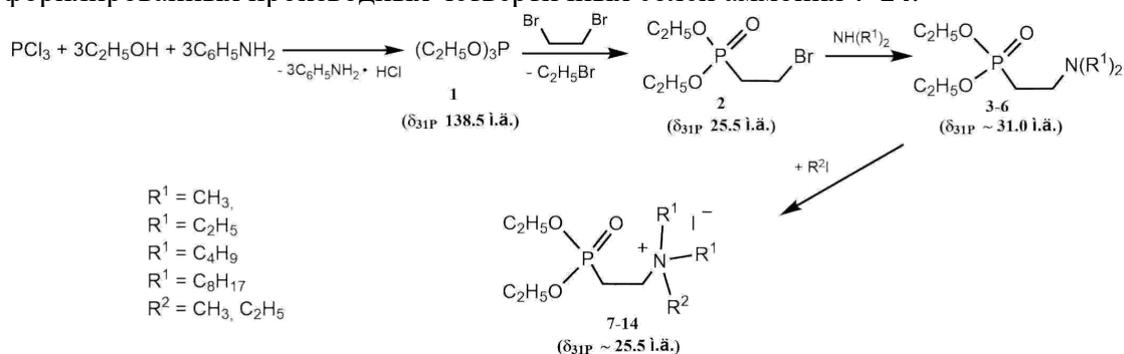


Рис 1. Схема синтеза  $\beta$ -фосфорилированных четвертичных солей аммония

Структура полученных целевых продуктов доказана комплексом физических методов исследования.

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

### Литература

1. Gayneev A., Davletshin R., Davletshina N., Galkina I., Mirkhuzina M., Sedov A., Kuchaev E., Islamov D. Synthesis and antimicrobial activity of phosphorylated betaines // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. 2021 V. 197. P. 654-656.
2. Пат. 2770537 Рос. Федерация: МПК C07F 9/6581, A61K 31/66, A61P31/00 Фосфорилсодержащие четвертичные соли аммония с высшими алкильными заместителями, обладающие бактерицидной и фунгицидной активностью / Р.Р. Давлетшин, А.М. Гайнеев, И.В. Галкина, Н.В. Давлетшина, М.П. Шулаева, О.К. Поздеев.– №2021127127; заявл. 15.09.2021; опубл. 18.04.2022, бюл. № 11.
3. Кабачник М.И., Российская П.А. // Известия АН СССР. ОЖН. 1945. Стр. 364.



**Синтез лиганда ацилпиразолпиридинового типа для создания материалов с магнитными свойствами****Торопов П.А.,<sup>1,2</sup> Никовский И.А.,<sup>2</sup> Нелюбина Ю. В.<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 элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия**E-mail: ptoropov02@mail.ru*

Одной из наиболее актуальных технологических задач, решаемых современной наукой, является повышение производительности вычислительной техники. Спинтроника – одно из наиболее перспективных направлений в современной микроэлектронике, в основе которого лежит воздействие на электронные свойства материи внешним магнитным полем [1]. Несмотря на то, что все современные спинтронные устройства построены из неорганических материалов, в последнее время интенсивно развивается принципиально другой подход, заключающийся в использовании в качестве структурных единиц изолированных молекул, обладающих магнитными свойствами. Как правило, речь идет о комплексах металлов с органическими лигандами, молекулы которых содержат один или несколько неспаренных электронов. В качестве таких лигандов в настоящей работе предлагаются замещённые ацилпиразолонпиридины или их хинолиновые аналоги. Они способны связываться с ионами 3d- и 4f-переходных металлов, что соответственно позволяет контролировать их магнитные свойства. В нашей работе был синтезирован ацилхинолиновый лиганд, способный образовывать новые оксокубановые комплексы (схема 1).

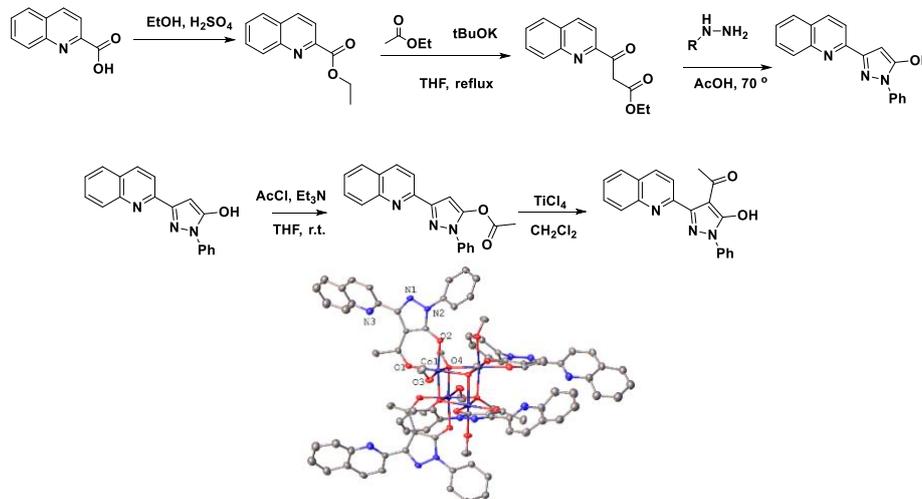


Схема 1. Синтез лиганда и его структура его оксокубановых комплексов.

Таким образом, нами был разработан 5-ти стадийный синтез ацилхинолиновых лигандов способных к образованию оксокубановых комплексов. Полученные лиганды и их комплексы были охарактеризованы с помощью ЯМР-спектроскопии и магнитометрии. В результате чего удалось установить наличие слабых магнитных взаимодействий в подобных комплексах, что связано с ортогональностью атомов кобальта.

**Литература**

1. Hirohata A., Takanashi K. Future perspectives for spintronic devices // J. Phys. D. Appl. Phys. 2014. Vol. 47, № 19.

## Молекулярный дизайн новых антибиотиков на основе бензимидазола

Уразманова К.Р., Орлова А.А., Виноградов В.В.

Магистрант 1 г/о

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [urazmanova@scamt-itmo.ru](mailto:urazmanova@scamt-itmo.ru)

По прогнозам Всемирной организации здравоохранения, к 2050 году от устойчивости к антибиотикам ежегодно будут умирать 10 млн человек. Растущая резистентность бактерий к антибиотикам и ограниченная эффективность существующих препаратов заставляет ученых искать новые лекарства. Антибиотики на основе бензимидазола считаются перспективными по нескольким причинам: широкий спектр воздействия, надежный механизм, эффективность против штаммов, устойчивых к другим антибактериальным препаратам.

Целью данного исследования является создание новых потенциально успешных лекарственных препаратов на основе гибридных производных бензимидазола с помощью методов машинного обучения.

Для решения проблемы предлагается алгоритм, совмещающий в себе две модели: прогностическая модель для предсказания биологической активности молекулы и генеративная модель для генерации молекул. Для обучения моделей была собрана база данных различных гибридов молекулы бензимидазола с другими антибиотиками. Она содержит более 2 тысяч молекул, а также такие параметры как минимальная ингибирующая концентрация и штаммы бактерий, для которых измерялась концентрация.

Молекулы были преобразованы в формат химических данных SMILES, отражающий состав и структуру соединений. Собранная база данных представляет широкий научный интерес, поскольку содержит различные типы гибридных производных бензимидазола и может быть использована в качестве источника данных для различных задач. С помощью генеративной модели мы планируем предложить новые структуры гибридов бензимидазола, обладающих улучшенной антибактериальной активностью, которые после экспериментальной проверки могут с большой долей вероятности успешно пройти клинические испытания и выйти на рынок (рис. 1).



Рис. 1. Дорожная карта исследования

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной программы академического лидерства «Приоритет 2030».

### Литература

1. S. Suvaiv, K. Singh, P. Kumar, S. Hasan, S.P. Kushwaha, A. Kumar, S.M.H. Zaidi, S.K. Maurya, *Rasayan J. Chem.*, **2023**, vol. 16, no. 3, 1892-1905.

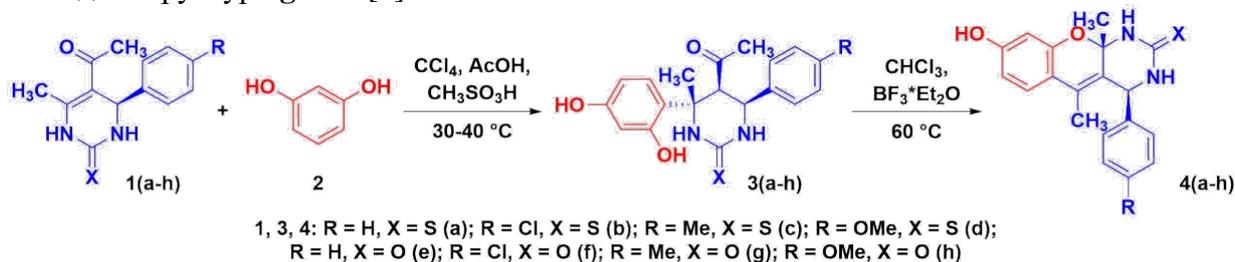
**Двухстадийный способ получения хромено[2,3-*d*]пиримидин-2-онов(тионов)****Урядова А.М., Макарова Е.С.**

Аспирант, 1 год обучения

Ярославский государственный технический университет,  
институт химии и химической технологии, Ярославль, РоссияE-mail: [n-uryadova@mail.ru](mailto:n-uryadova@mail.ru)

Хромены и их конденсированные гетероциклические системы, сочетающие в своей структуре два биологически активных фрагмента, привлекают большой интерес исследователей в качестве активных фармацевтических субстанций. Известно, что хроменопиримидиновые соединения проявляют различную биологическую активность [1, 2], в том числе как возможные препараты для лечения меланомы [3].

С целью получения хроменопиримидинов, был исследован двухстадийный способ (схема 1), на первой стадии которого протекало электрофильное присоединение резорцина **2** к двойной связи 5-ацетилдигидропиримидинов **1(a-h)**. На этом этапе реакция проводилась в  $\text{CCl}_4$  при температуре 30–40 °С. Основными продуктами присоединения являлись структуры **3(a-h)** с выходами 27–84 %. На второй стадии была проведена циклизация **3(a-h)** в хромено[2,3-*d*]пиримидин-2-оны(тионы) **4(a-h)**, в безводных условиях, используя в качестве растворителя  $\text{CHCl}_3$ , а в качестве катализатора  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . В результате циклизации были выделены продукты **4(a-h)** с выходом до 91 % для тио-производных **4(a-d)** и до 94 % в случае оксо-производных **4(e-h)**. Время полной конверсии структур **3(a-h)** в хромены **4(a-h)** при 60 °С для производных мочевины составило 3–4 ч, а для тиоаналогов – в 2–3 раза больше. Предполагаемый механизм циклизации более соответствует перегруппировке Хаяши (Hayashi rearrangement) [4]. Строение соединений **3(a-h)** и **4(a-h)** было установлено методами ИК-, ЯМР-спектроскопий, масс-спектрометрией, а также на основании данных РСА для структур **3g** и **4e** [5].

Схема 1. Двухстадийный синтез хромено[2,3-*d*]пиримидин-2-онов(тионов) **4(a-h)****Литература**

- Costa M., Dias T. A., Brito A. et al. Biological importance of structurally diversified chromenes // *Eur. J. Med. Chem.* 2016. Vol. 123. P. 487-507.
- Raj V., Lee J. 2*H*/4*H*-Chromenes – A versatile biologically attractive Scaffold // *Front. Chem.* 2020. Vol. 8. P. 623.
- Oh S., Lee J. Y., Choi I. et al. Discovery of 4*H*-chromeno[2,3-*d*]pyrimidin-4-one derivatives as senescence inducers and their senescence-associated antiproliferative activities on cancer cells using advanced phenotypic assay // *Eur. J. Med. Chem.* 2021. Vol. 209. P. 112550.
- Gonnot V., Antheaume C., Nicolas M. et al. Highly Selective Three-Step Synthesis of Rhein in Chloroaluminate Molten Salt: Preclusion of the Hayashi Rearrangement // *Eur. J. Org. Chem.* 2009. P. 6205-6210.
- Макарова Е. С., Кабанова М. В., Филимонов С. И. и др. Региоселективный синтез замещенных тетрагидрохромено[2,3-*d*]пиримидин-2-онов и -2-тионов // *Изв. АН. Сер. хим.* 2023. Т. 72. №. 6. С. 1454-1465.



## Изучение термических трансформаций 1-*R*-1-этинил-2-винилзамещенных изохинолинов в присутствии CuCN

Усов Н.О., Обыденник А.Ю., Титов А.А., Варламов А.В.

Студент, 3 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва, Россия

E-mail: [usovnikita03@mail.ru](mailto:usovnikita03@mail.ru)

Разработка новых стратегий синтеза гетероциклов среднего размера все еще остается сложной задачей в органической химии. [3,3]-Сигматропные перегруппировки и перегруппировки *N*-пропаргил-аза-Кляйзена довольно универсальны и успешно применяются для получения различных гетероциклических систем [1].

В данной работе мы сообщаем о новом подходе к синтезу 1*H*-пирроло[2,1-*b*][3]бензазепинов **2a-d** из соответствующих 1-этинил-2-винилзамещенных изохинолинов **1a-d** в толуоле в присутствии 0,1 эквивалента CuCN при микроволновом облучении.

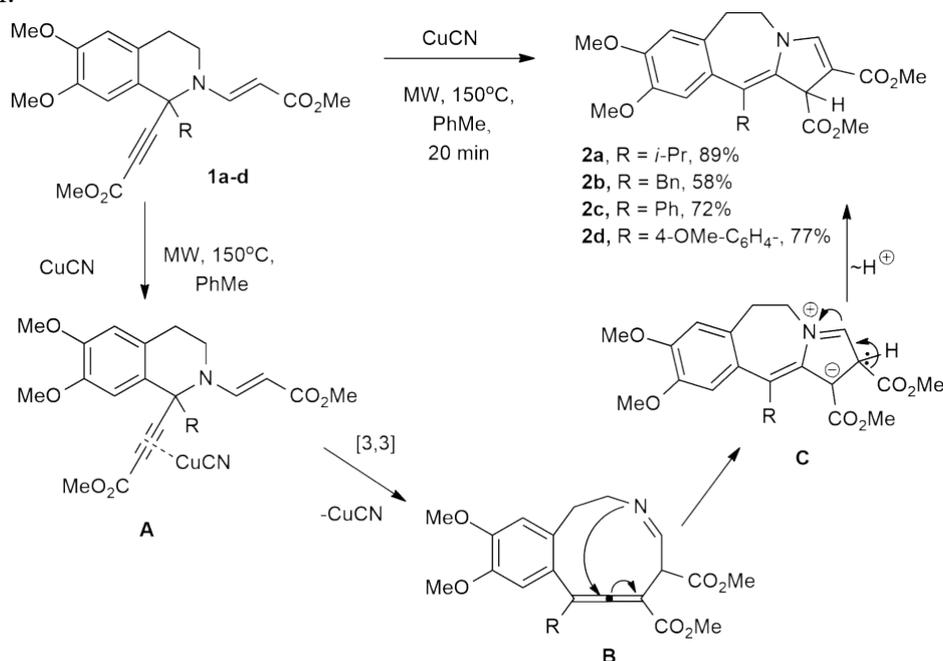


Схема 1. Синтез 1*H*-пирроло[2,1-*b*][3]бензазепинов **2a-d**

При использовании солей меди (I): CuI, CuBr или CuCl выход 1*H*-пирроло[2,1-*b*][3]бензазепина **2a** не превышал 50%. Замена галогенид-аниона на цианид привела к увеличению выхода целевого продукта до 89%.

Таблица 1. Оптимизация условий для получения пирролобензазепина **2a**

Исходный изохинолин	CuX, экв.	Выход 2a, %
1a	CuI, 5,0	15
1a	CuBr, 5,0	40
1a	CuCl, 5,0	42
1a	CuCN, 0,1	89

Мы полагаем, что при 150 °C в присутствии CuCN происходит активация тройной связи исходного изохинолина (интермедиат **A**). Далее в результате [3,3]-сигматропной перегруппировки образуется бензазепин **B** с алленовым фрагментом. Атака атома азота на алленовую систему приводит к образованию пирролобензазепина **C**. Миграция протона завершает процесс формирования целевых продуктов **2a-d**.

### Литература

1. Listratova A. V. et al. *N*-propargyl aza-Claisen rearrangement in the synthesis of heterocycles // *Tetrahedron*. – 2022. – С. 132914.



## Использование нитропиридинов как строительных блоков в синтезе различных гетероциклических систем

Федоренко А.К., Бастраков М.А., Старосотников А.М.

Аспирант, 3 год обучения

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, РАН, Москва, Россия

E-mail: [alexeyfedorenko21@mail.ru](mailto:alexeyfedorenko21@mail.ru)

Разработка методов получения азотсодержащих гетероциклических систем – одна из важнейших задач органического синтеза, что связано в первую очередь с наличием многих видов биологической активности у подобных соединений[1]. Использование ароматических нитросоединений в качестве прекурсоров является одним из подходов для синтеза различных гетероциклов и их дальнейшей функционализации[2].

В настоящем исследовании на основе коммерчески доступных нитропиридинов были разработаны методы синтеза ряда высокоэлектрофильных азолопиридинов. У полученных систем была изучена возможность вступать в реакции циклоприсоединения. Кроме того, было обнаружено, что азолопиридины способны в мягких условиях присоединять широкий спектр различных нуклеофилов (индолы, полифенолы, СН-кислоты, спирты и др.).

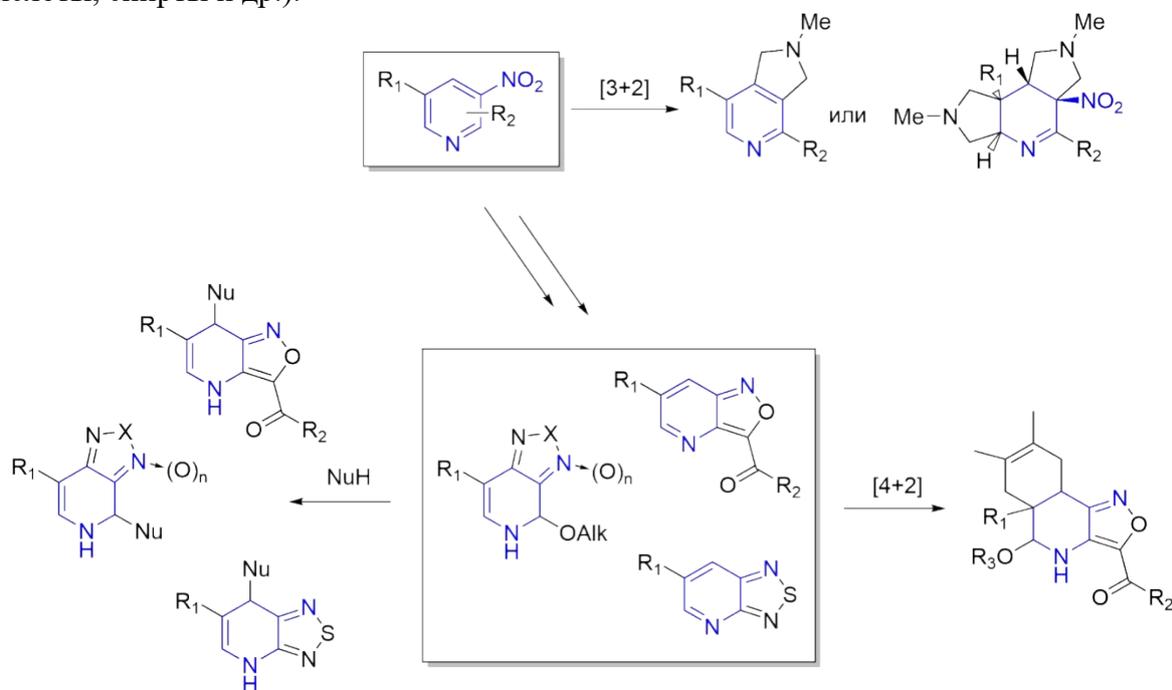


Схема 1. Синтез и реакции азолопиридинов

Таким образом, предложены новые пути трансформации пиридинового цикла, что позволяет осуществлять направленный синтез соединений с потенциальной биологической активностью.

### Литература

1. S.R. Alizadeh, M.A. Ebrahimzadeh. Antiviral Activities of Pyridine Fused and Pyridine Containing Heterocycles, A Review (from 2000 to 2020) // Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, 2021. Volume 21. P. 2584-2611.
2. Dong Zou, Wei Wang, Yaqin Hua, Tingting Jia. Nitroarenes and nitroalkenes as potential amino sources for the synthesis of N-heterocycles // Org. Biomol. Chem., 2023. Volume 21. P. 2254-2271.

## Синтез $\beta$ -карболинов из триптамина, 3-(гетарил)акролеинов и малеинового ангидрида

Федосеева М.А., Алексеева К.А., Меньшикова Д.И.

Магистр, 1 год обучения

Российский университет Дружбы народов, Факультет Физико-Математических и Естественных наук, Москва, Россия

E-mail: [milana2002841@gmail.com](mailto:milana2002841@gmail.com)

Реакция Пикте-Шпенглера – один из методов получения  $\beta$ -карболинового ядра, в то же время IMDAV реакцию можно использовать для формирования изоиндольного фрагмента [1]. Мы предположили, что, объединив необходимые реакционные центры в одной молекуле, будет возможно синтезировать  $\beta$ -карболиновое ядро, конденсированное с изоиндольным циклом. В серии экспериментов нами было показано, что в течение двух дней после добавления малеинового ангидрида к охлаждённому раствору иминов, полученных конденсацией триптамина и акролеинов **1** образуется осадок аддуктов **3** с неароматическим пятичленным циклом. При нагревании аддукты **3** и **6** претерпевают перенос протона и превращаются в ароматические продукты **4** и **7**.

Стоит отметить, что ароматизация тиофенового и бензотиофенового цикла потребовала присутствие более сильной минеральной кислоты и большего времени кипячения.

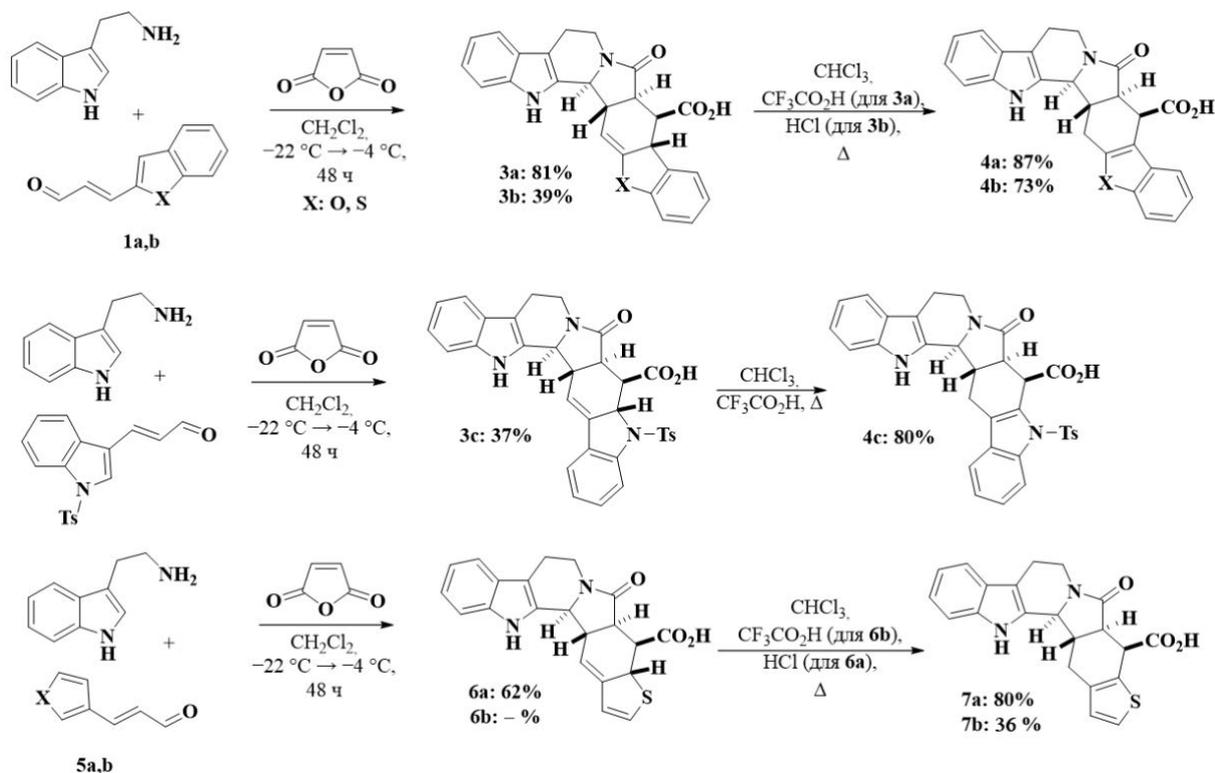


Схема 1. Синтез  $\beta$ -карболинов **3**, **4**, **6**, **7**.

### Литература

- Alekseeva K.A., Fedoseeva M.A., Zubkov F.I. One-Pot Reaction Sequence: N-Acylation/Pictet–Spengler Reaction/Intramolecular [4 + 2] Cycloaddition/Aromatization in the Synthesis of  $\beta$ -Carboline Alkaloid Analogues // J. Org. Chem, 2024, DOI: 10.1021/acs.joc.3c02533.

### Электрохимический метод конструирования нового семейства мезоионных 1,2,3-триазол-1-иминов

Феоктистов М.А.<sup>1,2</sup>, Шуваев А.Д.<sup>1,2</sup>, Тесленко Ф.Е.<sup>1,2</sup>, Феритат Л.Л.<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 имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

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

Мезоионные соединения – это обширный класс малоизученных пятичленных гетероциклических систем, представители которого играют важную роль в развитии клик-химии. Наиболее известные семейства мезоионных систем нашли своё применение в создании материалов и лекарственных препаратов. В работе [1] была исследована возможность использования семейства 1,2,3-триазол-1-иминов в качестве субстратов для получения ранее неизвестного класса 1,2,3,5-тетразинов, обладающего комплексом ценных свойств. В литературе описаны несколько представителей рассматриваемого семейства, единственный метод получения которых ограничен узким набором исходных субстратов и отличается высокой субстратной специфичностью.

Разработанный метод синтеза 1,2,3-триазол-1-иминов путем электрохимического окисления бисгидразонов – один из крайне малочисленных электрохимических методов формирования связи N-N для конструирования гетероциклических систем. Замена соединений переходных металлов на доступный электрический ток в качестве окислителя позволила синтезировать обширную серию ранее практически неизвестных 1,2,3-триазол-1-иминов. Отличительной особенностью метода являются широкие возможности варьирования заместителей во всех четырёх доступных положениях 1,2,3-триазол-1-имина.

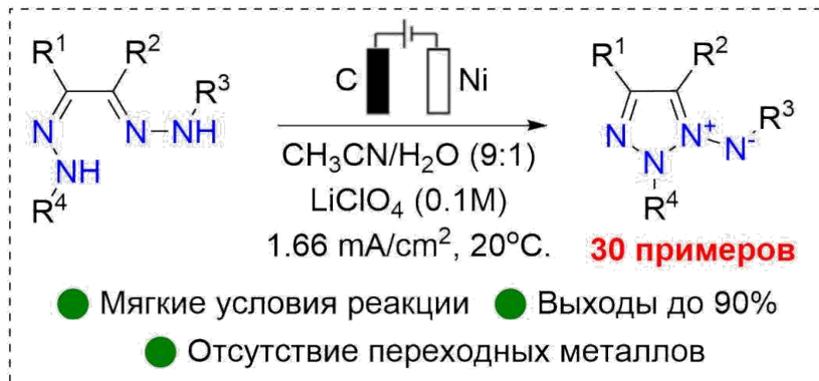


Схема 1. Общая схема электрохимического получения 1,2,3-триазол-1-иминов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10109, <https://rscf.ru/en/project/21-73-10109/>).

#### Литература

1. Wu Z. C., Boger D. L. Synthesis, characterization, and cycloaddition reactivity of a monocyclic aromatic 1, 2, 3, 5-tetrazine //J. Am. Chem. Soc. – 2019. – Т. 141. – №. 41. – С. 16388-16397.

**Иницируемое белым светом [Mn]-катализируемое гидросилилирование алкенов****Филатов С.А.<sup>1,2</sup>, Гончарова И.К.<sup>1</sup>, Арзуманян А.В.<sup>1</sup>**

Студент, 3 курс, бакалавриата

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия<sup>2</sup> РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, РоссияE-mail: [stepan-filkin@mail.ru](mailto:stepan-filkin@mail.ru)

Гидросилилирование — присоединение мономерных или полимерных молекул, содержащих связь Si–H, к ненасыщенным соединениям (алкенам, алкинам и др.). Каталитическое гидросилилирование играет важную роль в синтезе мономерных кремнийорганических соединений, функционализации олефинов (которые являются продуктами нефтепереработки) и при получении вулканизатов на основе полисилоксанов.

Наиболее часто реакцию проводят в присутствии дорогостоящих Pt-катализаторов, которые крайне тяжело отделить от продуктов, за счет чего происходит необратимое «распыление» Pt в окружающую среду. Это приводит к высоким экономическим затратам и экологическим проблемам.

Одним из возможных путей решения этих проблем является использование комплексов на основе дешевых и доступных ранних переходных металлов. В частности, хорошие результаты были достигнуты при использовании комплексов марганца [1,2].

В результате нашей работы была предложена фото-иницируемая каталитическая система на основе Mn-комплекса (рис.1) [3]. Эта система активна в мягких условиях и использует коммерчески доступные реагенты. В докладе будет подробно рассмотрен механизм реакции.



Рис. 8. [Mn]-катализируемое гидросилилирование алкенов

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-10172-П.

**Литература**

1. Obligacion J.V., Chirik P.J. Earth-Abundant Transition Metal Catalysts for Alkene Hydrosilylation and Hydroboration: Opportunities and Assessments // *Nat. Rev.* 2018. Vol. 2. P. 15-34.
2. Cui X., Beller M. et. al. Recent advances in catalytic hydrosilylations: developments beyond traditional platinum catalysts // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. Vol 60, №2. P. 550-565.
3. Goncharova I.K., Filatov S.A., Drozdov A.P. et. al. White-Light Initiated  $Mn_2(CO)_{10}/HFIP$ -Catalyzed anti-Markovnikov hydrosilylation of alkenes // *J. Catal.* 2024. DOI: 10.1016/j.jcat.2023.115269.

**Синтез конденсированных ферроценпорфиринов с гетероциклическим линкером****Филимошкина В.А.<sup>1,2</sup>**

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
химический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва,  
РоссияE-mail: [filimoshkina.veronika@mail.ru](mailto:filimoshkina.veronika@mail.ru)

Ферроценмодифицированные порфирины являются перспективными молекулами для применения в медицине и технике. Недавние исследования выявили высокий антибактериальный и противогрибковый эффекты этих соединений к широкому ряду патогенных микроорганизмов под действием ультразвука [1]. Активно проводятся исследования для выявления потенциального применения ферроценпорфиринов в сонодинамической терапии [2,3]. В данной работе предложены подходы к синтезу ферроценмодифицированных порфиринов, где ферроценовый фрагмент связан с порфирином через гетероциклический линкер по реакции конденсации дикетопроизводных ферроцена с гидразином тетрафенилпорфирина (схема 1).

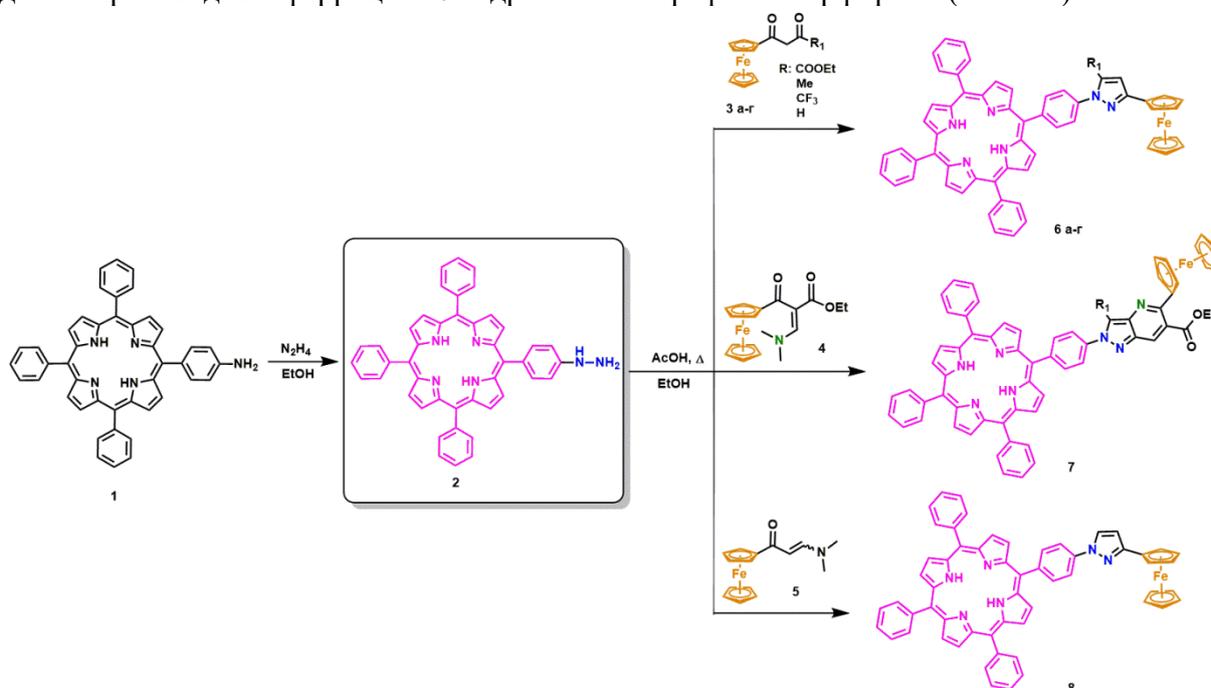


Схема 3. Синтез ферроценмодифицированных порфиринов с гетероциклическим линкером

**Литература**

1. Lippert R., Shubina T.E., Vojnovic S., Pavic A., Veselinovic J., Nikodinovic-Runic J., Stankovic N., Redox behavior and biological properties of ferrocene bearing porphyrins // J. Inorg. Biochem. 2017, Vol. 171, P. 76–89.
2. Rogatkina E.Yu., Rodionov A.N, Mazina S.E., Simenel A.A., Synthesis and ultrasound mediated antibacterial activity of ferrocene-triazole-porphyrin derivative. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2021, Vol. 25, P. 31–36.
3. Rogatkina E.Yu., Mazina S. E., Rodionov A. N., Simenel A. A., Ferrocenes and porphyrins as Acidithiobacillus ferrooxidans growth activators under ultrasound irradiation. ChemistrySelect. 2023, Vol. 8, P. E20230277.

## Синтез производных 2-(метоксиметил)-2,3-дигидробензофурана методом тройного метиленового переноса к салициловым альдегидам

Филиппова А.В.<sup>1</sup>, Шорохов В.В.<sup>1</sup>, Андреев И.А.<sup>2</sup>, Ратманова Н.К.<sup>2</sup>, Трушков И.В.<sup>2</sup>, Иванова О.А.<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 имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: [nastyafy1001@gmail.com](mailto:nastyafy1001@gmail.com)

2,3-Дигидробензофурановый скелет является важным структурным мотивом множества биологически активных соединений, в том числе некоторых сертифицированных лекарственных препаратов [1]. В частности, производные 2-(метоксиметил)-2,3-дигидробензофурана нашли применение как инсектициды и акарициды [2].

Ранее П.А. Лоу и Б. Холт показали [3], что салициловые альдегиды и их имины при взаимодействии с метилидом диметилсульфоксония дают производные бензофуранов и дигидробензофуранов. Также при введении салицилового альдегида **I** в реакцию с метилидом сульфония наблюдали образование метилированного продукта **II** с выходом около 5 % [3]. Однако в рамках данного исследования нами было установлено, что может быть реализовано альтернативное направление процесса в условиях четырехкратного избытка метилица сульфония. Нами была разработана оригинальная домино-реакция с участием коммерчески доступных салициловых альдегидов **1** и генерируемого *in situ* метилица диметилсульфония, открывающая короткий путь к получению производных 2-(метоксиметил)-2,3-дигидробензофуранов **3**. В результате в молекулу альдегида «встраиваются» три метиленовых группы, при этом образование продуктов **3** протекает с исключительной хемоселективностью.

Общий характер исследуемой реакции был показан на серии салициловых альдегидов, обладающих различными заместителями (галоген, алкил, алкокси-группы) в положениях 3 и 5. В результате дигидробензофураны **3a-j** были получены с выходами 51–75 % (схема 1). Мы предполагаем, что ключевой стадией этого сложного домино-процесса является генерация бензилоксирана **2** с последующим внутримолекулярным раскрытием эпоксидного цикла фенолят-анионом. Реакция завершается метилированием образовавшегося алколят-аниона илидом серы.

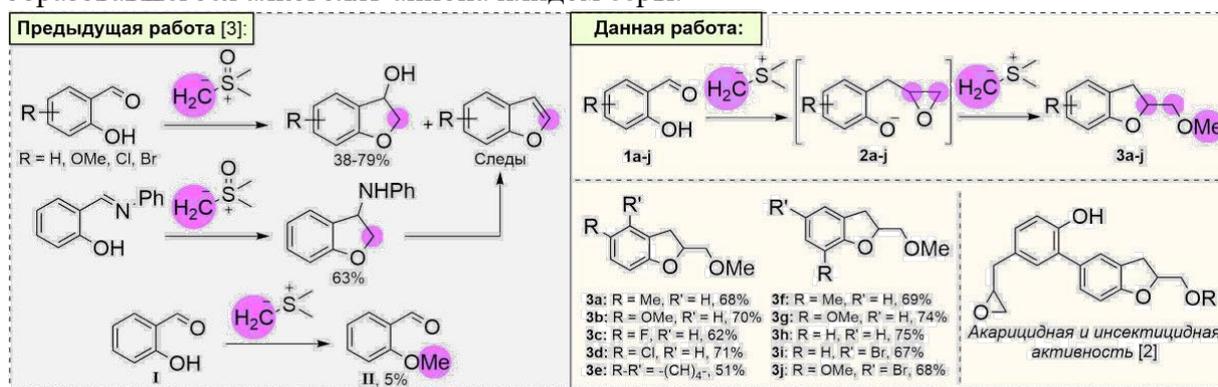


Схема 1. Реакции замещенных салициловых альдегидов с илидами серы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 21-73-20095).

### Литература

1. Qin L., Vo D.-D., Nakhai A., Andersson C.D., Elofsson M. Diversity-oriented Synthesis of Libraries Based on Benzofuran and 2,3-Dihydrobenzofuran Scaffolds // ACS Comb. Sci. 2017. Vol. 19. P. 370–376.
2. Xu H., Lyu M. Ren pat. CN113912592A China 2022.
3. Holt B., Lowe P.A. Reaction of Ortho-Hydroxyaldehydes with Dimethylsulphoxonium Methylide // Tetrahedron Lett. 1966. Vol. 7. P. 683–686.

**Наночастицы меди и ее оксидов – катализаторы образования связей C-N, C-O, C-S****Фоменко В.И., Мурашкина А.В., Аверин А.Д., Белецкая И.П.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [yarvara.fomenko@chemistry.msu.ru](mailto:yarvara.fomenko@chemistry.msu.ru)

В настоящее время важным аспектом развития каталитического аминирования является замена дорогостоящего палладия на соединения более дешевой меди. Использование соединений меди в каталитических количествах в реакциях кросс-сочетания для образования связей углерод-гетероатом (C-N, C-O, C-S) в значительно более мягких условиях по сравнению с традиционной Ульмановской химией стало возможным благодаря использованию различных азот- и кислородсодержащих лигандов [1]. В данной работе исследуются возможности использования в качестве катализаторов соединений меди разной валентности, представляющих собой как широко используемый иодид меди (I), так и малоизученные свободные наночастицы меди и ее оксидов.

Методом электронной микроскопии были предварительно определены размеры коммерчески доступных наноразмерных порошков меди и ее оксидов [2]. Проведено всестороннее исследование возможности использования в качестве катализаторов образования связи C-N наночастиц меди различного размера, оксидов меди (I) и (II), – как обычных микроразмерных порошков, так и наноразмерных. Показано, что как наночастицы меди, так и обычные оксиды меди (I) и (II) могут быть с успехом использованы при условии правильно подобранного лиганда и растворителя, при этом выходы целевых продуктов могут достигать 95-98 %. Исследована возможность рециклизации наночастиц меди (25 и 53 нм) и наноразмерного оксида меди (II) (65 нм) 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. Изучение закономерностей проведения реакции позволило применить исследуемые катализаторы в реакциях образования фенолов, диарилловых, алкиларилловых и диарилтиоэфиров с хорошими выходами. В случае последнего класса соединений удастся провести реакцию без использования лиганда с 5 мольн. % катализатора. Разработанные методики также применены в синтезе некоторых биологически активных соединений.

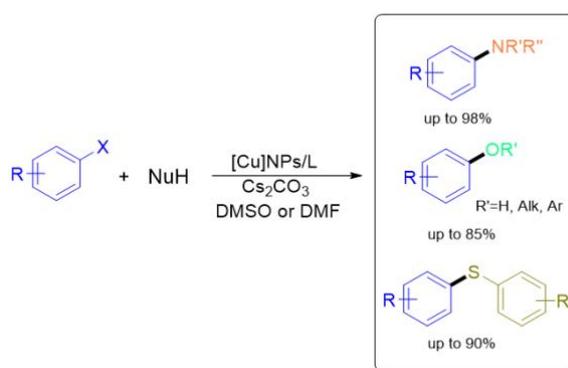


Схема 1.

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, 92, 1181
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, 13, 331.

## Трифенилциклопентадиенильные комплексы родия: синтез и каталитическая активность

Харитонов В.Б., Логинов Д.А.

Аспирант, 2 года обучения

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

E-mail: [kharitonov55@yandex.ru](mailto:kharitonov55@yandex.ru)

В настоящее время, комплексы родия активно используются в гомогенном катализе. Большинство из этих катализаторов содержат в своей структуре циклопентадиенильный фрагмент или изолябальный ему лиганд, выполняющий стабилизирующую функцию в ходе каталитического цикла [1,2]. Варьирование заместителей в циклопентадиенильном лиганде открывает широкие возможности для получения оптимальных свойств катализатора для интересующего процесса, позволяет обнаруживать новые пути протекания уже известных каталитических реакций, а также увеличивать их эффективность и селективность [3,4].

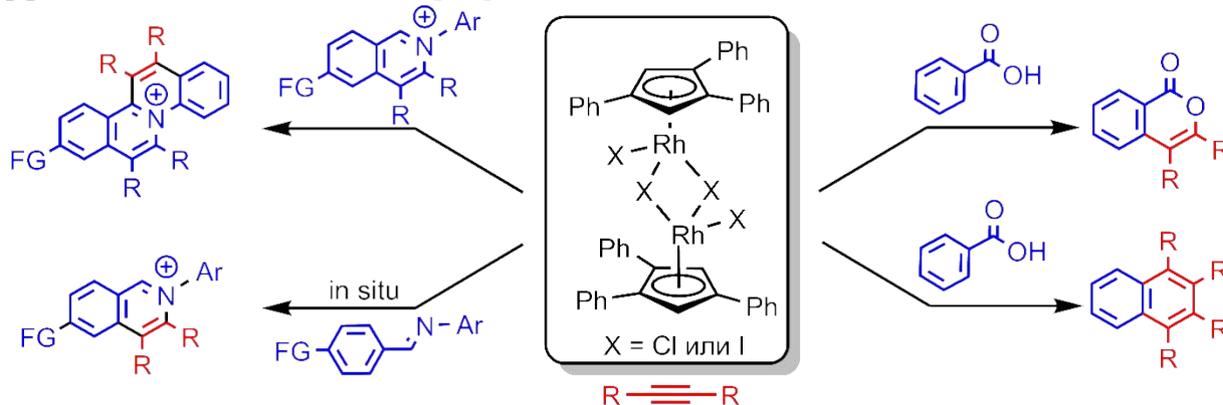


Схема 1. Исследованные каталитические процессы

Нами была получена серия 1,2,4-трифенилциклопентадиенильных комплексов родия (I и III) с различными классами лигандов. Комплексы были протестированы в нескольких типах реакций С-Н активации (Схема 1). Было установлено, что галогенидные комплексы родия (III) проявляют значительную каталитическую активность в реакциях синтеза нафталинов, изокумаринов, изохинолиниевых и дибензохинолизиновых катионов. Также было отмечено, что трифенилциклопентадиенильные катализаторы обладают большей толерантностью к функциональным группам по сравнению с коммерчески доступными катализаторами. В рамках субстратного перебора был осуществлен синтез 6 веществ природного происхождения.

Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда (Грант № 19-73-20212)

### Литература

1. Kharitonov V. B., Muratov D. V., Loginov D. A. Cyclopentadienyl complexes of group 9 metals in the total synthesis of natural products // *Coordination Chemistry Reviews*. 2022. Vol. 471. p. 214744.
2. Vinogradov M. M., Loginov D. A. Rhoda- and iridacarborane halide complexes: Synthesis, structure and application in homogeneous catalysis // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2020. Vol. 910. p. 121135.
3. Kharitonov V. B., Muratov D. V., Nelyubina Y. V., Shutkov I. A., Nazarov A. A., Loginov D. A. Triphenylcyclopentadienyl Rhodium Complexes in Catalytic C-H Annulations. Application for Synthesis of Natural Isocoumarins // *Journal of Organic Chemistry*. 2023. Vol. 88. No. 5. pp. 2869-2883.
4. Kharitonov V. B., Sergeeva E. S., Kouame E. K., Nelyubina Y. V., Ushakov I. A., Loginov D. A., Lvov A. Redirecting of Charge Transfer Enables the Control of the Photoactivity of Terarylenes // *Organic Letters*. 2022. Vol. 24. No. 41. pp. 7538-7543.



## Новые производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина донорно-акцепторного строения: синтез, оптические и электрохимические свойства

Харьковская Д.С.<sup>1,2</sup>, Токарев С.Д.<sup>1</sup>, Федоров Ю.В.<sup>1</sup>, Федорова О.А.<sup>1</sup>

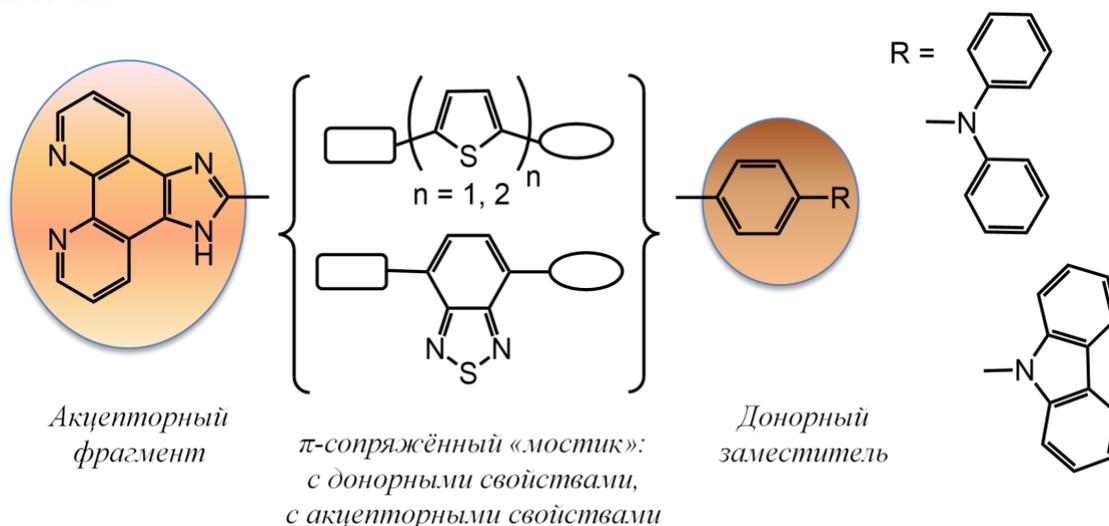
<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, 117198, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6

E-mail: [daryakharkovskaya@yahoo.ca](mailto:daryakharkovskaya@yahoo.ca)

Производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина зарекомендовали себя в области органической электроники как перспективные фото- и электроактивные материалы в связи с ценными фотофизическими и электрохимическими свойствами, такими как хорошая оптическая и термическая стабильность, высокие квантовые выходы флуоресценции, хорошая активность электронов, возможность варьирования ширины запрещённой зоны. Благодаря плоской структуре с системой сопряжённых  $\pi$ -связей становится возможным эффективным внутримолекулярный перенос заряда и энергии [1, 2].

Нами были получены шесть производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина несимметричного строения, построенные как донорно-акцепторные  $\pi$ -сопряжённые (D- $\pi$ -A) системы.



В нашей лаборатории были изучены оптические и электрохимические свойства для всех полученных новых полисопряжённых соединений. Исследована зависимость данных характеристик от строения полученных веществ, которое мы изменяли, варьируя донорную способность заместителя, а также электронные свойства  $\pi$ -сопряжённого «мостика».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект №22-73-00267

### Литература

1. S. D. Tokarev, Y. V. Fedorov, A. A. Moiseeva, *Organic Electronics*. **2020**, 78, 105586.
2. Guo Tian, Yin-Zhu Han, Qian Yang, *Inorganic Chemistry Communications*. **2022**, 146, 110187.



## Синтез новых лигандов цереблona на основе клик-химии производных 3-азидометилглютаримида

Хужахметова Л.Р., Бакулина О.Ю.

Студент, 2 курс специалитета

Санкт-петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: [xuga\\_lili@mail.ru](mailto:xuga_lili@mail.ru)

Цереблон – это белок, являющийся популярной убиквитинлигазой в контексте дизайна агентов PROTAC – гетеробифункциональных молекул, состоящих из лиганда белка-мишени и лиганда лиазы E3, соединенных с помощью линкера. PROTAC связывает убиквитинлигазу к белку-мишени. Этот процесс приводит к убиквитированию белка-мишени и, в конечном счете, к его протеасомной деградации. Такие химерные конструкции могут быть созданы для деградации практически любого белка. Например, на сегодняшний день на стадии клинических испытаний находятся такие агенты PROTAC, как деградаторы андрогеновых рецепторов для лечения рака предстательной железы.

Ранее в научной литературе был описан синтез лигандов цереблona, в структуре которых содержался 1,2,3-триазольный линкер между фталимидным и глютаримидным фрагментами молекулы талидомида и его аналогов [1]. Авторами научной статьи была получена серия триазолов из соответствующих ацетиленов и 3-азидоглютаримида. Проведенный нами анализ научной и патентной литературы показал, что гомолог 3-азидоглютаримида, то есть соединение, содержащее метиленовую проставку между глютаримидным кольцом и азидной группой в 3-м положении, еще не было получено и исследовано. Так, нами было решено синтезировать ранее не изученный 3-(азидометил)пиперидин-2,6-дион и проанализировать влияние метиленовой группы на активность новых лигандов цереблona.

В данной работе для синтеза новых лигандов было выбрано катализируемое медью (I) азид-алкиновое циклоприсоединение. На основе 3-(азидометил)пиперидин-2,6-диона с алкинами по реакции циклоприсоединения была синтезирована библиотека, состоящая из 17 1,4-дизамещенных 1,2,3-триазолов с выходами от 30 до 90 %.

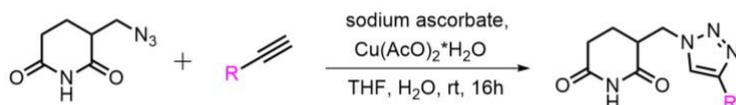


Схема 1. Синтез 1,4-дизамещенных 1,2,3-триазолов

Кроме того, была проведена модифицированная клик-реакция в присутствии фторида тетрабутиламмония 3-(азидометил)пиперидин-2,6-диона с TMS-защищенными алкинами с получением 13 1,2,3-триазолов с выходами от 15 до 90 %. Структура полученных соединений была доказана с помощью РСА.

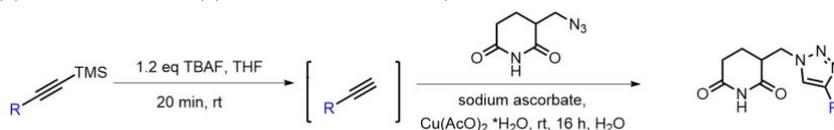


Схема 2. Синтез 1,4-дизамещенных 1,2,3-триазолов по модифицированной методике

Полученные триазолы были протестированы в Тольяттинском Государственном Университете на клетках на цитотоксичность. Часть полученных триазолов была отправлена на тестирование на сродство к цереблону в Институт биологии развития им. Макса Планка в Германию.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-13-00005 и с использованием оборудования ресурсных центров научного парка СПбГУ «МРМИ», «МАСВ» и «РДМИ», а также Криогенный отдел.

### Литература

1. Ronnebaum J., Luzzio F. Synthesis of 1,2,3-triazole ‘click’ analogues of thalidomide // Tetrahedron. 2016. Vol. 72. P. 6136.



**Синтез и изучение свойств сенсора на основе BODIPY и DPA**

для детектирования синглетного кислорода

**Хчоян А.Г.<sup>1,2</sup>, Пахомов А.А.<sup>2,3</sup>, Белова А.С.<sup>2</sup>, Коновеич Ю.Н.<sup>2</sup>, Ионов Д.С.<sup>4</sup>,  
Максимова М.А.<sup>2,3,5</sup>, Фролова А.Ю.<sup>3</sup>, Алфимов М.В.<sup>4,6</sup>, Мартынов В.И.<sup>3</sup>, Музафаров  
А.М.<sup>2,7</sup>**

Студент, 5 курс специалитета

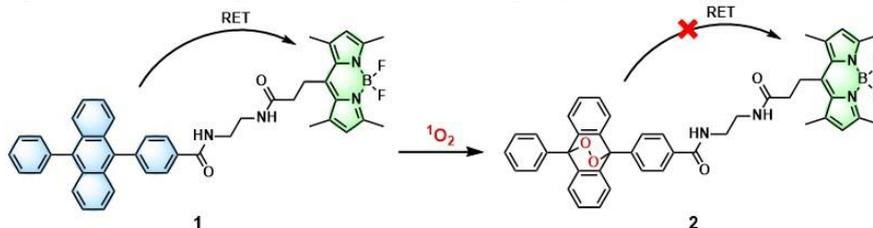
<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН<sup>3</sup>Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А.

Овчинникова РАН

<sup>4</sup>НИЦ "Курчатовский институт", Курчатовский комплекс кристаллографии и  
фотоники, Центр Фотохимии<sup>5</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова<sup>6</sup>Московский физико-технический институт<sup>7</sup>Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАНE-mail: [khchoyan.arevik@mail.ru](mailto:khchoyan.arevik@mail.ru)

Синглетный кислород ( $^1\text{O}_2$ ) оказывает влияние на передачу внутриклеточных сигналов в организме, а также может выступать в качестве индуктора клеточной гибели. Поэтому актуальной является разработка фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии (ФДТ), которая представляет собой перспективный метод борьбы с раком. При ФДТ индуцируется фотохимическая реакция, приводящая к высвобождению высокоактивного  $^1\text{O}_2$ , который разрушает опухолевые клетки [1]. Вследствие этого, соединения, чувствительные к синглетному кислороду, широко используются при изучении клеточных процессов, а также при разработке терапевтических средств для фотодинамической терапии.

В данной работе синтезирован сенсор для детектирования синглетного кислорода **1** на основе 9,10-дифенилантрацена (DPA) и 4,4-дифтор-4-бора-3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ -диаза-s-индацена (BODIPY) (схема 1) [2]. Здесь фрагмент молекулы DPA действует как высокоспецифичный сенсор на синглетный кислород, а BODIPY – как эталонный краситель, флуоресценция которого не зависит от присутствия  $^1\text{O}_2$ .

Схема 1. Взаимодействие диады BODIPY-DPA **1** с синглетным кислородом

Вследствие ковалентного связывания синглетного кислорода с антраценовым фрагментом DPA-BODIPY **1**, нарушается перенос энергии (RET) от DPA к BODIPY. Интенсивность флуоресценции фрагмента DPA в диаде снижается, в то время как флуоресценция BODIPY остается практически неизменной. Это позволяет использовать полученную диаду для наблюдения за динамикой генерации синглетного кислорода.

Строение целевого продукта **1** и промежуточных соединений подтверждено данными  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI). Для целевого соединения **1** также были изучены оптические свойства в различных растворителях.

**Литература**

1. Agostinis P. et al. Photodynamic therapy of cancer: an update // CA: a cancer journal for clinicians. 2011. Vol. 61. №. 4. P. 250-281.
2. Pakhomov, A.A., Belova, A.S., Khchoyan, A.G., Kononevich, Y.N., Ionov, D.S., Maksimova, M.A., Frolova, A.Y., Alfimov, M.V., Martynov, V.I., Muzafarov, A.M. Ratiometric Singlet Oxygen Sensor Based on BODIPY-DPA Dyad // Molecules. 2022. Vol. 27. №. 24. P. 9060.

**Синтез замещенных 1,2-диоксанов из 1,4-дикетонов****Цветкова М.Р.<sup>1</sup>, Скокова К.В.<sup>2</sup>, Радулов П.С.<sup>2</sup>, Яременко И.А.<sup>1,2</sup>, Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>**

Студент, 4 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: [tsvetkova\\_milena00@mail.ru](mailto:tsvetkova_milena00@mail.ru)

Класс циклических органических пероксидов чрезвычайно богат соединениями, проявляющими различные виды биологической активности. Так, среди представителей данного класса были обнаружены соединения, обладающие фунгицидными, противомаларийными, противогельминтными, противошистосомными, противоопухолевыми, противолейшманическими, противотрипоносомными и противовирусными свойствами, в частности против вируса COVID-19 [1].

Вследствие такого широкого спектра биологического действия разработка удобных и селективных методов синтеза циклических пероксидов является актуальной задачей.

Ранее были разработаны пути сборки циклических органических пероксидов из карбонильных соединений в присутствии пероксида водорода и сильных кислот. Так, был получен обширный ряд циклических пероксидов, одними из которых были 1,2,4-триоксоланы из 1,5-дикетонов и 1,2,4,5-тетраоксаны из 1,3-дикетонов, обладающие высокой биологической активностью [2].

В настоящей работе представлен новый подход к синтезу замещенных-1,2-диоксанов из  $\gamma$ -дикетонов и пероксида водорода.

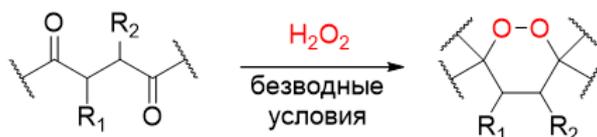


Схема 1. Общая схема синтеза замещенных-1,2-диоксанов

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19-73-20190

**Литература**

1. Ding-qi Zhang, Qin-hai Ma, Meng-chu Yang, Yulia Yu Belyakova, Zi-feng Yang, Peter S Radulov, Rui-hong Chen, Li-jun Yang, Jing-yuan Wei, Yu-tong Peng, Wu-yan Zheng, Ivan A Yaremenko, Alexander O Terent'ev, Paolo Coghi, Vincent Kam Wai Wong. Peroxide derivatives as SARS-CoV-2 entry inhibitors // *Virus Research*. 2024. – Т. 340. – С. 199295.
2. Peter S Radulov, Alexey A Mikhaylov, Alexander G Medvedev, Yana Barsegyan, Evgeny Belyaev, Victoria E Dmitrieva, Tatiana A Tripol'skaya, Elena Melnik, Vera A Vil, Ivan A Yaremenko, Petr V Prihodchenko, Alexander Olegovich Terent'ev. Zinc Peroxide as a Convenient and Recyclable Source of Anhydrous Hydrogen Peroxide and Its Application in the Peroxidation of Carbonyls // *NJC*. 2024. DOI: 10.1039/D3NJ05334B.





## Анализ связи молекулярных свойств с систематическими ошибками инструментов прогнозирования эффективности связывания малых молекул

в белок-лигандных комплексах

Чернов Д.Д., Шульга Д.А., В.А. Палюлин

Студент, 5 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)

Разработка лекарств из малых органических молекул (лигандов) требует учета множества параметров. Одним из таких параметров является лигандная эффективность (LE):  $\Delta G$  связывания, нормированная на число неводородных атомов в молекуле. LE отражает эффективность атомов молекулы в связывании с белковой мишенью. Её использование позволяет сделать выбор кандидатов в лекарственные средства, основываясь на балансе между активностью и липофильностью молекулы.

В разработке лекарств лигандная эффективность определяется через компьютерное моделирование, где  $\Delta G$  предсказывается оценочной функцией. Текущая точность этих функций ограничена, требуя улучшений для снижения рисков и экономии экспериментальных ресурсов. Наши исследования показали, что ошибки оценочных функций систематически связаны с экстенсивными физико-химическими свойствами лиганда [1]. **Цель настоящей работы:** анализ связи между ошибками предсказания LE с молекулярными свойствами.

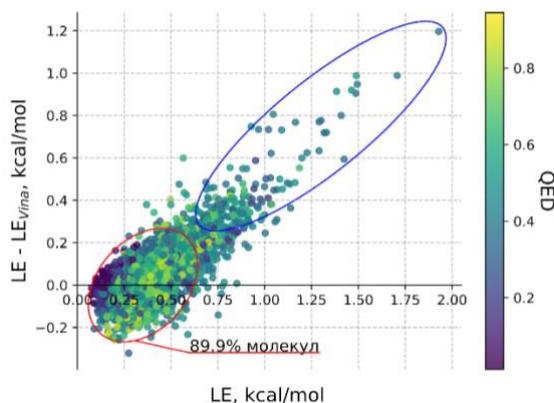


Рис. 1. Распределение ошибок предсказания лигандной эффективности, в зависимости от значения лигандной эффективности

Рассмотрение ошибки ОФ через призму ошибок в предсказании LE позволяет изучить вклад интенсивных свойств. Такой подход позволяет увидеть статистическую ошибку при предсказании эффективности высокоэффективных лигандов (Рис. 1.).

Исследование проведено на наборе экспериментальных данных CASF-2016: Core Set, как наборе самых точных данных (271 молекула). Выводы проверены на наборе большего размера с менее точными данными CASF Refined Set (3980 молекул).

В результате работы было рассмотрено вклад некоторых молекулярных свойств на ошибку оценочной функции. Показано улучшение точности предсказаний оценочных функций при корректировке моделей с учетом идентифицированных ключевых факторов. Проведенное исследование может стать основой практических рекомендаций для улучшения прогностических моделей в задачах медицинской химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 22-23-00729)

### Литература

1. D.A. Shulga, A. R. Shaimardanov, N. N. Ivanov and V. A. Palyulin, Assessing How Residual Errors of Scoring Functions Correlate to Ligand Structural Features // Int J Mol Sci. MDPI, 2022. Vol. 23, № 23.



## Фотохимическое фторирование С-Н связей ароматических карбонильных соединений без добавления катализаторов

Черновский Н.Д.<sup>1,2</sup>, Заикин П.А.<sup>1</sup>

Студент, 2 курс бакалавриата

<sup>1</sup>НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия

E-mail: [n.chernovskii@g.nsu.ru](mailto:n.chernovskii@g.nsu.ru)

Фторорганические соединения на данный момент занимают около ~20% и 25% фармацевтического и агрохимических рынков, соответственно [1],[2]. Из-за этого разработка новых методов введения фтора в молекулу – одна из приоритетных задач перед химиками-синтетиками. Прямое С-Н фторирование позволяет ввести фтор в молекулу в наименьшее число стадий. Издержками таких реакций являются длительное время протекания реакции, ограниченная растворимость наиболее широко используемого фторирующего реагента Selectfluor (F-TEDA-BF<sub>4</sub>) в используемых растворителях, а также использование катализаторов и добавок разной степени доступности [3].

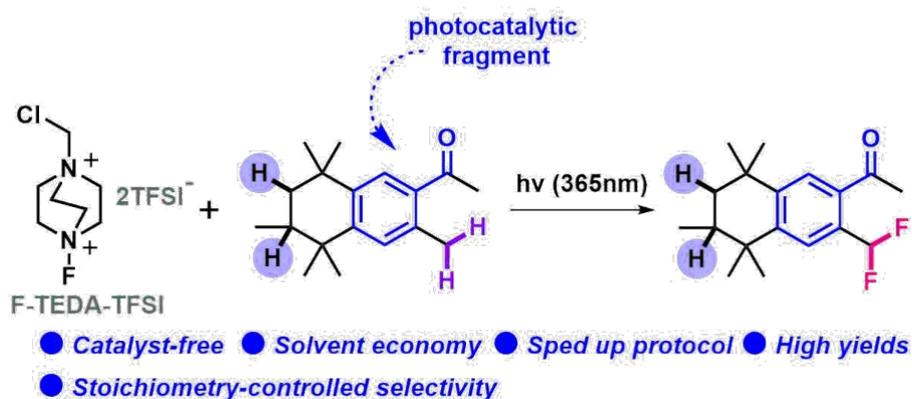


Схема 1. Предлагаемый нами подход

Мы разработали метод фотохимического фторирования С-Н связей без добавления катализаторов и добавок, и более высоким выходом в единицу объема в единицу времени. Субстратами реакции являются алкилароматические кетоны и ароматические альдегиды – соединения, содержащие в своей структуре фотоинициирующий Ar-C(O)-фрагмент. Примечательно, что, варьируя количество эквивалентов F-TEDA-TFSI, оказалось возможным провести как селективное монофторирование, так и дифторирование. Изначально мы отталкивались от механизма переноса водорода (HAT), однако последующие эксперименты дают основание предполагать, что реакция протекает через последовательный перенос атома фтора (XAT) и протон-сопряженный перенос электрона (PCET).

### Литература

1. Inoue M., Sumii Y., Shibata N. //ACS omega. – 2020. – Vol. 5. – №. 19. – P. 10633-10640.
2. Fujiwara T., O'Hagan D. //Journal of Fluorine Chemistry. – 2014. – Vol. 167. – P. 16-29.
3. Szpera R. et al. //Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – Vol. 58. – №. 42. – P. 14824-14848.

**Трет-бутил-иод-замещенный фталоцианин цинка: синтез и оптические свойства****Чжао Ш., Петухова А. А., Косов А. Д.**

Студент, 2 курс магистратуры

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [phkhariton@163.com](mailto:phkhariton@163.com)

Фталоцианины — макроциклические соединения, обладающие высокой химической и термической стабильностью. Фталоцианины рассматриваются в качестве перспективных фотосенсибилизаторов в фотокатализе и фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний. Одним из способов увеличения выхода генерации фотосенсибилизатором активных форм кислорода является введение в молекулу «тяжёлого» атома. В рамках работы исследовалась возможность получения иодированного фталоцианина цинка и изучение его оптических свойств. Для улучшения растворимости в молекулу вводились объёмные *трет*-бутильные группы.

В качестве фталогена был выбран 5-(*трет*-бутил)-3-иодфталимид, для уменьшения количества стадий синтеза целевого фталоцианина. Синтез фталимида осуществляли в 4 стадии, исходя из коммерчески доступного *о*-ксилола. Синтез фталоцианина проводили методом сплавления. Источником центрального иона цинка служил безводный  $Zn(\text{хинолин})_2\text{Cl}_2$ , так как известно, что присутствие воды снижает выход реакции. Реакцию проводили в избытке мочевины с добавлением каталитического количества хлорида аммония и молибдата аммония. Полученный комплекс цинка охарактеризован методами масс-спектрометрии MALDI TOF, ИК и ЯМР спектроскопии. По данным спектроскопии поглощения данный комплекс обладает максимумом поглощения, на границе видимой и ближней ИК области (693 нм в бензоле). Данный максимум поглощения батохромно смещен относительно описанного ранее *трет*-бутил-замещенного фталоцианина цинка. Это особенно важно в случае применения данного соединения в качестве фотосенсибилизатора в ФДТ, так как в диапазоне 600-900 нм находится «окно» прозрачности биологических тканей.

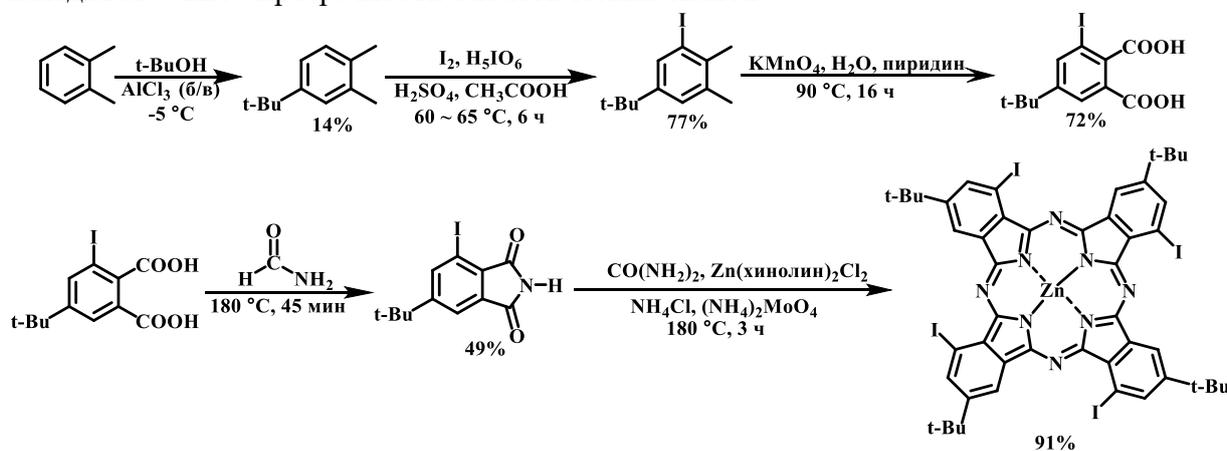


Схема 1. Синтез целевого фталоцианина цинка.



## Новый метод синтеза 2-фосфорилзамещенных бензаннелированных производных 1,3-азолов

Чурсин А.Ю., Волкова Ю.А., Заварзин И.В.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [aychursin23@gmail.com](mailto:aychursin23@gmail.com)

Бензаннелированные производные азолов являются важным классом органических соединений. Они находят применение в агрохимии, медицине и химии материалов [1]. В тоже время, в силу труднодоступности свойства фосфорилзамещенных азолов практически не изучены. В связи с чем, актуальной остается разработка новых, эффективных методов их синтеза.

В настоящей работе нами впервые систематически изучено взаимодействие  $\alpha$ -функционализированных метилфосфориллов с *o*-замещенными анилинами (X = NH, O, S). Показано, что в присутствии молекулярной серы и основания (условиях реакции Вильгеродта-Киндлера [2]) основным продуктом их взаимодействия являются 2-фосфорилзамещенные бензаннелированные производные 1,3-азолов. Было продемонстрировано, что метод носит общий характер для бензимидазолов, бензотиазолов и бензоксазолов; выходы продуктов варьировались в диапазоне от 20 % до 66 %. Важным обстоятельством, характеризующим перспективность использования разработанного метода синтеза, является его эффективность в водной среде. Исследование механизма обнаруженной гетероциклизации, проведенное, в том числе с привлечением DFT расчетов, показало, что гетероциклизация протекает через образование тиоамидов в качестве ключевых интермедиатов.

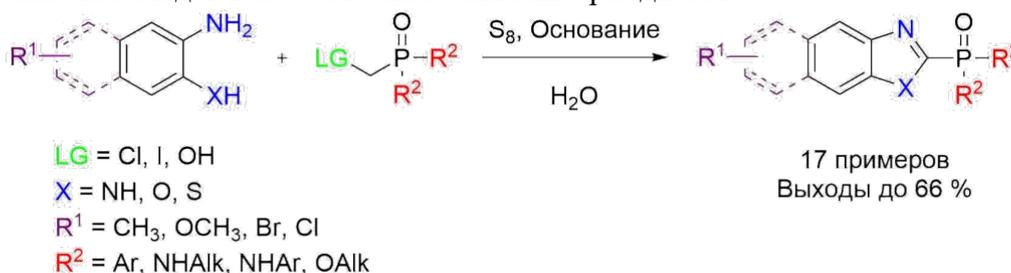


Схема 1. Синтез 2-фосфорилзамещенных 1,3-азолов

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.



**Порфириновые сенсibilизаторы с  $\pi$ -сопряженным линкером****Шагабаева М.А., Коновалова Н.В.**

Студент, 2 курс магистратуры

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

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

Производные порфиринов играют важную роль в процессе преобразования солнечной энергии в биологических системах, поэтому активно исследуется возможность их использования для решения энергетического кризиса и экологических проблем. В настоящее время активно разрабатываются различные производные порфиринов путём введения на периферию макроцикла донорных и акцепторных групп для использования их в качестве фотосенсibilизаторов в энергопреобразующих системах, в частности в сенсibilизированных красителем солнечных элементах (DSSC), предложенных в 1991 году Гретцелем, которые представляют собой технически и экономически надежную альтернативу современным фотоэлектрическим устройствам [1].

Ячейка Гретцеля представляет собой тонкоплёночную систему, состоящую из двух стеклянных электродов, электролита и полупроводника с иммобилизованным на нем красителем. «Якорной» группой, отвечающей за связывание фотосенсibilизатора с поверхностью полупроводника, обычно является карбоксильная группа. Кроме того, установлено, что сопряженные с  $\pi$ -системой макроцикла заместители увеличивают диапазон поглощения излучения, что приводит к повышению эффективности солнечных элементов [2].

Целью данной работы являлось получение цинкового комплекса  $\beta$ -замещённого 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, содержащего сопряженный с макроциклом остаток акриловой кислоты. Для получения конечного продукта была выбрана реакция Виттига – взаимодействие альдегидов с илидами фосфора, которое приводит к образованию алкена.

В качестве ключевого интермедиата для проведения реакции Виттига было получено производное 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина с альдегидной группой в  $\beta$ -положении макроцикла. Поскольку ввести альдегидную группу в молекулу свободного основания тетрафенилпорфирина не удаётся, на первой стадии был проведен синтез медного комплекса тетрафенилпорфирина. Формилирование медного комплекса тетрафенилпорфирина проводили действием комплекса Вильсмейера, полученного из эквимольных количеств диметилформаида и хлорокиси фосфора. Взаимодействие формилпроизводного тетрафенилпорфирина с метоксикарбонилметилентрифенилфосфораном приводило к получению производного тетрафенилпорфирина с остатком метилового эфира акриловой кислоты преимущественно с *E*-конфигурацией двойной связи, что обусловлено механизмом реакции и наличием электроноакцепторного заместителя в фосфоране. Минорный *Z*-изомер переводили в *E*-изомер йод-катализируемой изомеризацией. Деметаллирование медного комплекса, омыление сложноэфирной группы и введение цинка в порфириновый макроцикл позволили получить целевое производное тетрафенилпорфирина с остатком акриловой кислоты, которое предполагается в дальнейшем использовать в качестве фотосенсibilизатора в солнечных элементах.

**Литература**

1. Min Park J., Lee J. H., Jang W.-D. Applications of porphyrins in emerging energy conversion technologies // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 407. P. 213157-213185.
2. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H. Dye-sensitized solar cells // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. P. 6595-6663.





## Синтез нафто[1,2-*e*][1,3]оксазинов и изучение их взаимодействия с метилпропиолатом

Шайфлер М.П., Листратова А.В.

Студент, 3 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия

E-mail: [1032216574@pfur.ru](mailto:1032216574@pfur.ru)

1,3-Оксазины и их производные являются важным классом гетероциклических соединений, которые занимают уникальное место в медицинской химии благодаря своему широкому спектру биологических свойств. Кроме того, 1,3-оксазины часто выступают в роли прекурсоров в химических превращениях и используются в синтезе природных соединений [1-3].

Ранее на кафедре органической химии РУДН была открыта реакция расширения тетрагидропиридинового фрагмента, аннелированного с различными гетероциклическими системами, под действием электронно-дефицитных алкинов. Нам представилось интересным изучить взаимодействие частично гидрированных 1,3-оксазинов с метилпропиолатом.

Исходные нафто[1,2-*e*][1,3]оксазины **2a-c** были получены по ранее описанной методике из  $\beta$ -нафтола и триазинов **1a-c** [4].

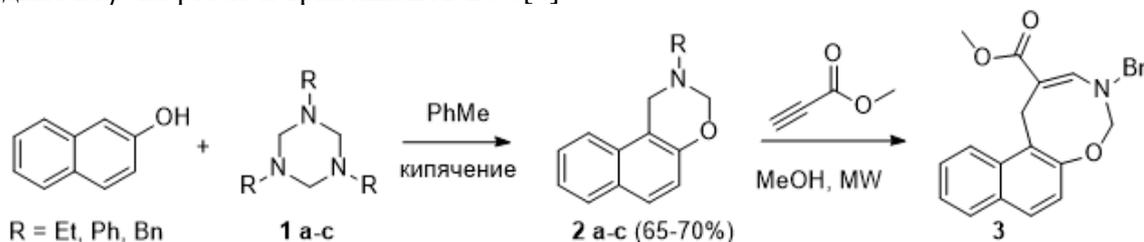


Схема 1. Синтез нафто[1,2-*e*][1,3]оксазинов **2a-c** и взаимодействие с метилпропиолатом

*N*-бензилнафто[1,2-*e*][1,3]оксазин **2a** с метилпропиолатом в ацетонитриле не реагировал ни при комнатной температуре, ни при кипячении, ни при микроволновой активации. Взаимодействие с метилпропиолатом в трифторэтаноле в условиях микроволновой активации привело к многокомпонентной смеси, разделить которую не удалось. При проведении реакции в метаноле в аналогичных условиях происходит образование оксазоцина **3**, который был выделен с помощью колоночной хроматографии с выходом 16%.

### Литература

1. Mathew B. P., Kumar A., Sharma S., Shukla P.K., Nath M. An eco-friendly synthesis and antimicrobial activities of dihydro-2*H*-benzo- and naphtho-1,3-oxazine derivatives // Eur. J. Med. Chem. 2010. Vol. 45. P. 1502-1507.
2. Benameur L., Bouaziz Z., Nebois P., Bartoli M.-H., Boitard M., Fillion H. Synthesis of furnaphth[1,3]oxazine and furo[1,3]oxazinoquinoline derivatives as precursors for an *o*-quinonemethide structure and potential antitumor agents // Chem. Pharm. Bull. 1996. Vol. 44. P. 605-608.
3. Zhang P., Terefenko E. A., Fensome A., Wrobel J., Winneker R., Zhang Z. Novel 6-aryl-1,4-dihydrobenzo[*d*]oxazine-2-thiones as potent, selective, and orally active nonsteroidal progesterone receptor agonists // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2003. Vol. 13. P. 1313-1316.
4. Andreu R., Reina J. A., Ronda J. C. Studies on the thermal polymerization of substituted benzoxazine monomers: Electronic effects // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2008. Vol. 46. P. 3353-3366.



**Твёрдые липидные наночастицы на основе пиллар[5]аренов, нагруженные противоопухолевым препаратом 5-фторурацилом**  
**Шамсутдинов А.А., Филимонова Д.А., Назарова А.А., Якимова Л.С., Стойков И.И.**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

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

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

В химиотерапии онкологических заболеваний преимущественно используются противоопухолевые лекарственные препараты группы антиметаболитов. Их использование сопряжено с риском возникновения массы побочных эффектов, некоторые из которых труднопереносимы, например, кардиотоксичность, кровотечения и нарушения со стороны кроветворной системы. Причиной тяжелых побочных реакций является неселективность действия препарата – активное вещество воздействует как на здоровые ткани организма, так и на поражённые. Используя адресную доставку лекарства, можно добиться большей селективности, следовательно, лучшей переносимости лекарственного средства. Среди классических систем-«доставщиков» в последнее время выделяют твёрдые липидные наночастицы (ТЛН), которые обладают высокой стабильностью, способностью увеличивать абсорбцию и повышать биодоступность. Для повышения избирательности действия, а также для замедленного высвобождения фармацевтической субстанции, в качестве липидной матрицы ТЛН могут быть использованы макроциклические соединения, такие как пиллар[5]арены. Образование комплексов «гость-хозяин» и лёгкость функционализации данных макроциклов позволяет не только увеличить число молекул, связываемых макроциклической полостью, но и повысить таргетное воздействие на клетки-«мишени».

В данной работе были синтезированы новые монозамещенные пиллар[5]арены, содержащие фрагменты малеинового и дигликолевого ангидридов, структура которых была охарактеризована с помощью таких физико-химических методов анализа, как ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, а также на основе данных элементного анализа. На основе полученных соединений были синтезированы ТЛН, нагруженные противоопухолевым препаратом 5-фторурацилом. Методом динамического рассеяния света было выявлено, что нагруженные ТЛН на основе макроцикла, содержащего малеиновый фрагмент, образуют полидисперсную систему, в то время как добавление 5-фторурацила к раствору макроцикла с фрагментом дигликолевого ангидрида приводит к формированию частиц размером 125 нм, образующих стабильную монодисперсную систему ( $\text{PDI}=0.268$ ,  $\zeta=-36$  мВ). Данные метода просвечивающей электронной микроскопии показали, что все полученные ТЛН имеют сферическую форму. Дальнейшие исследования пиллар[5]аренов в контексте образования ими твёрдых липидных наночастиц могут расширить область их применения.

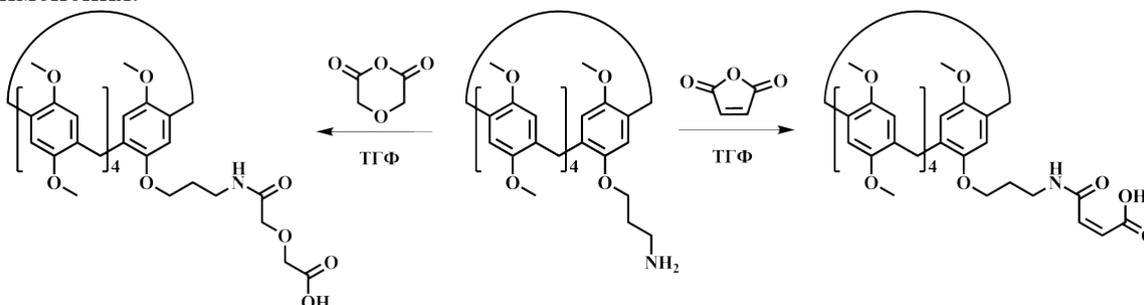


Рис. 9. Схема получения пиллар[5]аренов с карбоксильными фрагментами.

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

## Криоструктураты на основе альгинатов как "зеленые" носители для иммобилизации хиральных органических катализаторов образования связи С-С

Шандыбо М.А.,<sup>1</sup> Аниськин И.С.<sup>2</sup>

Студент, 3 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 существенные недостатки, такие как неоднородность расположения активных центров в пространстве и неоднородность поверхности носителя. Это приводит к малой селективности и эффективности гетерогенного катализа, по сравнению с гомогенным [Error! Reference source not found.]. Казалось, что проблема решается иммобилизацией гомогенных катализаторов на полимерных твёрдых носителях. Тем не менее, несмотря на многочисленные попытки решения этой задачи, в промышленности такие катализаторы практически не используются [0]. Причиной этого является высокая цена и недолговечность таких катализаторов.

Мы предлагаем новый тип иммобилизации гомогенных хиральных катализаторов, основанный на использовании доступных природных носителей без использования дорогих методик иммобилизации. В качестве носителя нами был выбран природный полисахарид - альгиновая кислота. Добавляя к нему каталитическую частицу, содержащую несколько основных аминогрупп, мы осуществим ионную иммобилизацию этого катализатора с образованием хирального гетерогенного каркаса **Gel-1**.

**Gel-1** был получен простым смешиванием сухого криоструктурата альгиновой кислоты с каталитической частицей дипролинамида в среде n-бутанола.



Рис. 1. Структура **Gel-1**

Данный каркас был использован в качестве катализатора реакции получения лекарственного препарата варфарина, которое международный список жизненно важных лекарственных препаратов, необходимых для медицинской помощи.

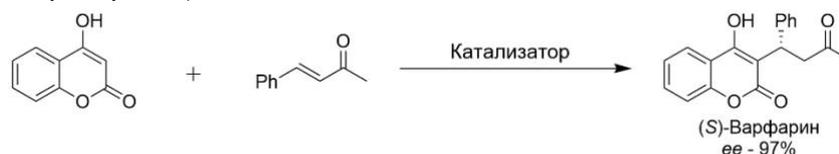


Схема 1. Синтез лекарственного препарата варфарина

**Gel-1** показал высокую эффективность и селективность, что открывает широкий спектр возможностей получения новых лекарственных препаратов путем асимметрического гетерогенного катализа.

### Литература

1. Waclawek, S., Padil, V. V. T., & Černík, M. Major Advances and Challenges in Heterogeneous Catalysis for Environmental Applications. *Ecol. Chem. Eng.*, 2018, 25(1), 9-34.
2. Hübner, S., de Vries, J. G., & Farina, V. Why Does Industry Not Use Immobilized Transition Metal Complexes as Catalysts? *Adv. Synth. Catal.*, 2015, 358(1), 3–25.



## Декавольфрамат-катализируемое фотохимическое С-С сочетание альдегидов и азометин-иминов

Шарыгин А.А.<sup>1,2</sup>, Сегиды О.О.<sup>1</sup>, Павельев С.А.<sup>1</sup>, Терентьев А.О.<sup>1</sup>

Студент, 3 курс специалитета

<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, Россия

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

Фотокатализ видимым светом является одним из наиболее перспективных инструментов современной органической химии, позволяющим решать такие сложные задачи, как селективное образование  $sp^2-sp^2$ ,  $sp^2-sp^3$ ,  $sp^3-sp^3$  С-С связей, а также связей углерод-гетероатом.[1]

Среди гомогенных фотокатализаторов наиболее широкое распространение получили координационные соединения рутения и иридия, а также органические красители, однако для активации прочных С-Н связей все более популярными становятся декавольфраматы щелочных металлов и алкиламмония.

Недавно в нашей группе было показано[2], что при облучении видимым светом смеси винилазида и альдегида в присутствии каталитических количеств соли вольфрама наблюдается селективное образование енаминона.

В настоящее время развитие радикального присоединения к двойной С=N связи является актуальной темой для исследований. Однако, в отличие от двойных С=C, С=O связей имины являются малоактивными в реакциях радикального присоединения. Существует ряд приёмов, которые позволяют их активировать. Одним из наиболее интересных способов является использование соединений содержащих фрагмент С=N<sup>+</sup> в качестве акцептора радикалов. Азометин-имины являются ярким примером подобных соединений, однако их химия ограничена преимущественно реакциями циклоприсоединения.

В данной работе обнаружено, что ацильные радикалы, образующиеся при окислении альдегида на вольфрамовом катализаторе могут быть использованы для селективной функционализации азометин-иминов.

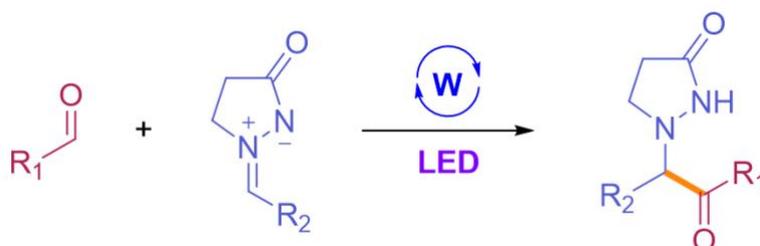


Схема 1. Реакция фотохимического сочетания альдегидов и азометин-иминов  
Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №24-43-00111.

### Литература

- Burkhard König. Photocatalysis in Organic Synthesis – Past, Present, and Future // EurJOC. 2017. Vol 2017. P. 1979-1981.
- Stanislav A. Paveliev, Oleg O. Segida, Olga M. Mulina, Igor B. Krylov, Alexander O. Terent'ev. Decatungstate-Catalyzed Photochemical Synthesis of Enaminones from Vinyl Azides and Aldehydes // Organic Letters. 2022. Vol. 24. P. 8942–8947.





**Зависимость спектральных и агрегационных характеристик производных 3-(хинолин-2-илметил)изоиндолин-1-она от количества и природы галогеновых заместителей**

**Шатило А.Г.<sup>1</sup>, А. А. Набасов<sup>1</sup>, Н. Е. Галанин<sup>1</sup>, С.Д. Усольцев<sup>1,2</sup>, Ю.С. Марфин<sup>1,2</sup>**

*Студент, 3 курс бакалаврита*

<sup>1</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Тихоокеанский Государственный Университет, Хабаровск, Россия*

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

Одним из новых перспективных классов высокофлуоресцентных комплексов бора(III) являются борфторидные комплексы 3-(хинолин-2-илметил)изоиндолин-1-она. Соединения данного класса обладают высокими квантовыми выходами флуоресценции и молекулярной экстинкции, наряду с простотой синтетической процедуры их получения [1]. Как для любого малоизученного класса соединений, критическим пунктом исследований является выявление взаимосвязи структура – свойство для установления возможных направлений дериватизации.

В работе исследовано влияние галогеновых заместителей (фтор, хлор, бром) на спектральные и агрегационные характеристики соединений. Для 4 производных 3-(хинолин-2-илметил)изоиндолин-1-она предсказаны структурные и электронные характеристики соединений в основном и первом возбужденном электронном состояниях, исследован сольватохромный эффект, а также установлено влияние состава бинарных систем растворителей (ацетонитрил – вода и диметилсульфоксид – вода) на спектральные свойства для установления различий в протекании процесса агрегации.

Показано, что в исследованном ряду соединений агрегационные характеристики в значимой степени различаются. Кроме того, на протекание процесса агрегации оказывает влияние и выбор бинарной смеси: в системе ацетонитрил – вода, флуоресценция тушится на протяжении всего процесса, в то время как в системе диметилсульфоксид – вода, увеличение доли воды до начала процесса агрегации вызывает разгорание флуоресценции. Установлено, что пороговое значение концентрации воды в бинарной системе, провоцирующее агрегационные эффекты, увеличивается в последовательности  $QCl_4 < QBr_2 = QF_4 < Q$  в смеси ацетонитрил – вода и в последовательности  $QBr_2 = QCl_4 < QF_4 < Q$  в смеси диметилсульфоксид – вода.

Соединение  $QCl_4$  является таким образом перспективным сенсором воды в обсужденных органических растворителях. Наибольшей агрегационной устойчивостью, ассоциируемой с применимостью в биовизуализации обладает соединение без галогеновых заместителей. Кроме того, флуоресценция незамещенного 3-(хинолин-2-илметил)изоиндолин-1-она также в наименьшей степени тушится при полной агрегации, это говорит об их наибольшем в исследованном ряду соединений потенциале в органической фотонике.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-73-10167).*

#### **Литература**

1. Nabasov, A. A., Koptyaev, A. I., Usoltsev, S. D., Rummyantseva, T. A., Galanin, N. E. 2-Difluoroboryl-3-(quinolin-2-ylmethylene) isoindolin-1-one: Efficient Synthesis Method, TD-DFT Analysis and Electrical Properties of Thin Films // *Macroheterocycles*. – 2022. – Т. 15. – №. 2. – С. 128-132.
2. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 102<sup>nd</sup> Ed. / ed. Rumble J.R. Boca Raton, FL: CRC Press, 2021.





**Синтез 1-(фосфометил)-3-замещённых гидантоинов**  
**Швед Д.С., Климчук И.А., Финько А.В., Белоглазкина Е. К.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: [dmitrii.shved@chemistry.msu.ru](mailto:dmitrii.shved@chemistry.msu.ru)

Известно, что соединения на основе гидантоинов проявляют сильную биологическую активность [1]. В то же время коммерчески доступный препарат «Roundup» в качестве солей глифосата используется повсеместно в качестве гербицида. Анализ структуры гидантоина и глифосата позволяет предположить, что их комбинация может дать новый класс соединений с биологической активностью.

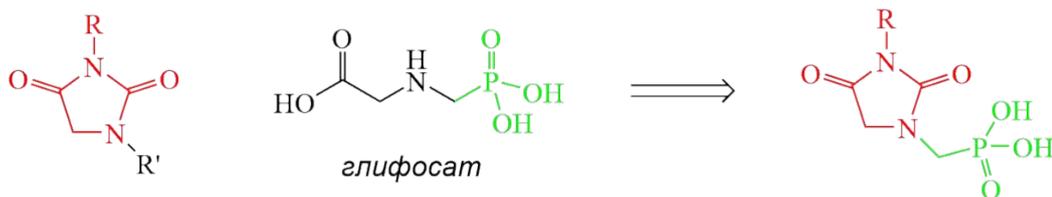


Схема 1. Модификация гидантоинов для получения глифосатоподобных препаратов

Ранее подобные соединения получались либо замыканием гидантоинового фрагмента с низкими выходами [2], либо фосфометилированием 5,5'-дизамещённых доступных 3-замещённых гидантоинов [3]. В данной работе было показано, что 5,5'-незамещённые гидантоины также вступают в реакцию с параформальдегидом по незамещённому атому азота в присутствии уксусной кислоты, с последующим добавлением  $\text{PCl}_3$  и воды. Механизм фосфометилирования включает в себя образование иминиевой соли, к которой затем присоединяется  $\text{PCl}_3$ .

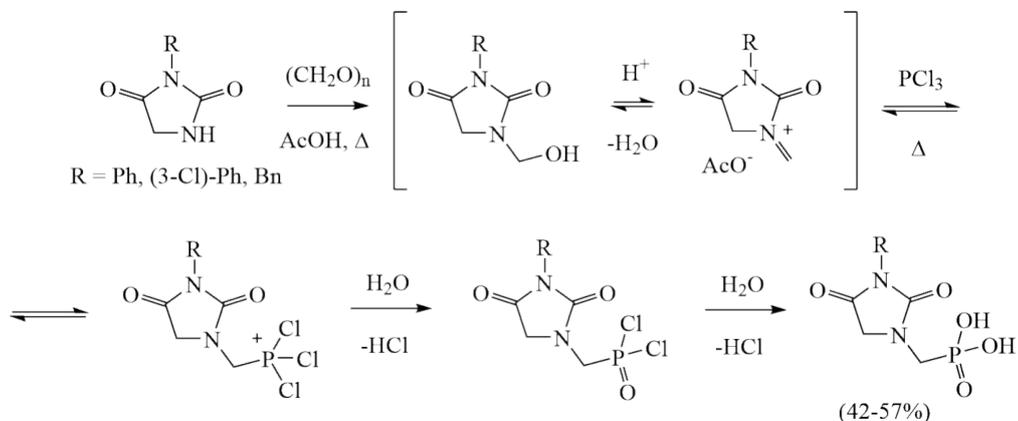


Схема 2. Синтез целевых 1-фосфометил-гидантоинов

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-23-00207).

### Литература

1. Cho, S., Kim, S.-H., & Shin, D. Recent applications of hydantoin and thiohydantoin in medicinal chemistry // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2018. Vol. 164. P. 517-545.
2. Blume F., Arndt F., Richter E., Koetter C., Rusch R. Imidazolidinedione phosphonic acids and salts thereof, processes for the preparation of these compounds, and herbicides and growth regulators containing them // DE Patent DE3427794A1 Schering AG. 1986.
3. Todorov, P.T., Naydenova, E.D., Troev, K.D. Synthesis of novel aminophosphonic acids with hydantoin structure // *Heteroatom Chemistry*. 2009. Vol. 20. №2. P. 87-90.



**Домино-реакции 2-имидазолинов и электронодефицитных алкинов****Шведов М.А., Голубенкова А.С.**

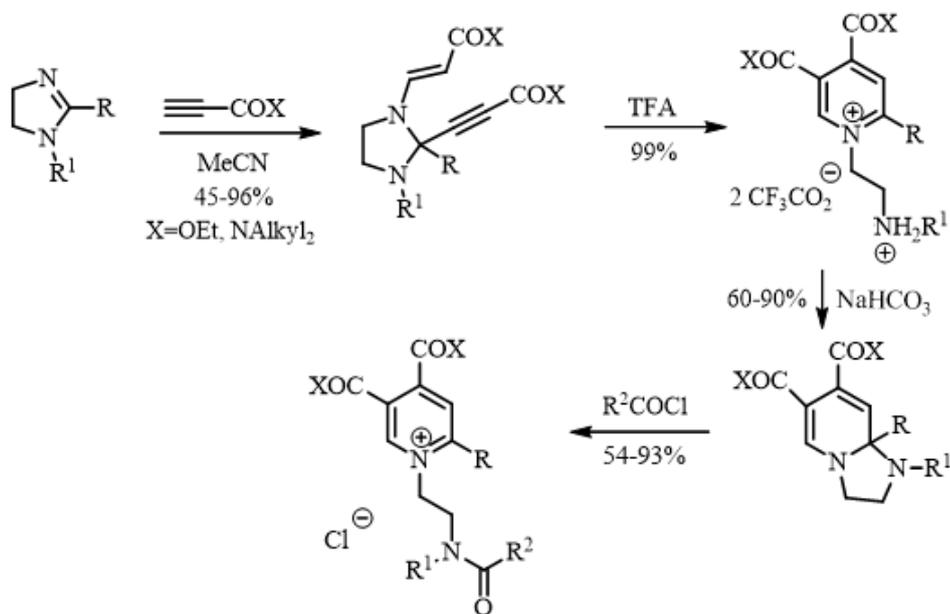
Студент, 4 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

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

Обширную группу органических соединений, использующихся в качестве лекарственных средств, составляют производные пиридина. Так, например, пиридиновые соли проявляют антимикробную и антибактериальную активности и, кроме того, представляют собой весьма удобный инструмент органического синтеза.

Настоящая работа раскрывает последние результаты, касающиеся домино-трансформаций аддуктов циклических амидинов и электронодефицитных терминальных алкинов – амидов и эфиров пропиоловой кислоты, в присутствии протонных кислот. В качестве удобных исходных соединений выступают *N*-замещенные 2-имидазолины.



Аддукты 2-имидазолинов и терминальных алкинов содержат в своей структуре енаминоэфирный фрагмент, циклический аминаль и электронодефицитную тройную связь. Такой концентрированный набор реакционных центров позволяет рассчитывать на высокий синтетический потенциал данных соединений [1,2]. Оказалось, что в присутствии протонных кислот аддукты могут подвергаться [3,3]-сигматропной перегруппировке с последующей электроциклизацией 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.



**Исследование сродства к CRBN производных  
1-окса-2,7-дiazаспиро[4.5]дец-2-ен-6,8-дионов**  
**Шевалёв Р. М., Сапегин А. В.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, РоссияE-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 cereblon (далее CRBN). Большинство лигандов CRBN представляют собой аналоги высокотоксичного препарата Талидомида, обладающего побочным тератогенным действием. Это обстоятельство дает основание для поиска более безопасных, структурно новых молекулярных систем, способных эффективно связываться с CRBN.

Целью настоящей работы стало создание серии новых лигандов CRBN на основе глутаримида, содержащих спироциклический изоксазолиновый фрагмент.

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, исходными соединениями в котором выступили 3-метиленглутаримид и различные альдоксимы (Схеме 1).

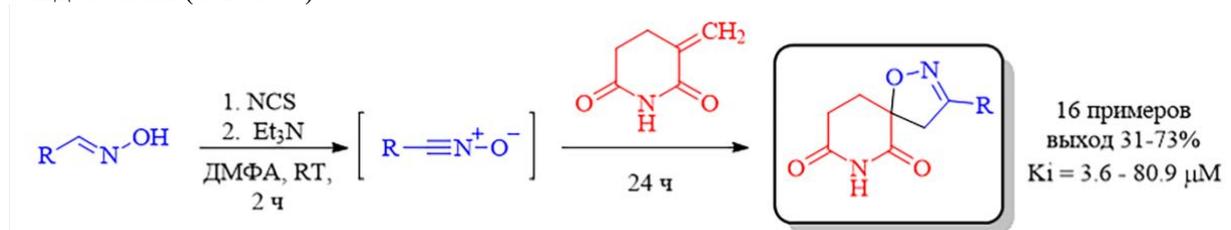


Схема 1. Синтез производных 1-окса-2,7-дiazаспиро[4.5]дец-2-ен-6,8-диона.

Было получено 16 спироциклических производных глутаримида с различными заместителями в 3-ем положении изоксазолинового фрагмента. Большинство из синтезированных соединений показали крайне низкий уровень цитотоксичности на линии раковых клеток миеломы. Методом микромасштабного термофореза было измерено сродство веществ с талидомид-связывающим доменом человеческого cereblon (hTBD), что позволило выявить 3 соединения-лидера с значением  $K_i$  в диапазоне 3.6-3.8 мкМ (для Талидомида  $K_i = 8.5$  мкМ).

На основании кристаллографического анализа были обнаружены две важные особенности положения соединений-лидеров в активном центре CRBN, обусловленные пространственными ограничениями, вводимыми спиро-изоксазольным мотивом, которые, как мы предполагаем, увеличивают сродство полученных молекул к CRBN.

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.



## Азоэфиры оксимов – новый перспективный класс соединений для защиты растений

Шевченко М.И.<sup>1,2</sup>, Будников А.С.<sup>1,2</sup>, Крылов И.Б.<sup>1,2</sup>, Иловайский А.И.<sup>1</sup>  
Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>

Студент, 5 курс специалитета

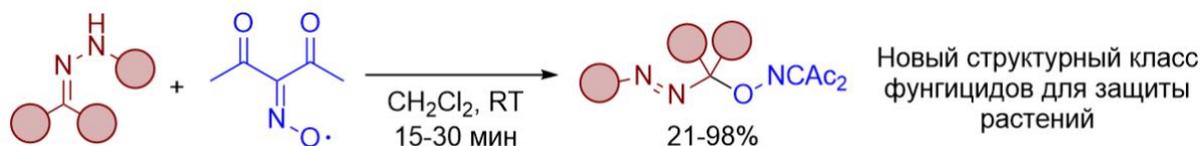
<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва,  
Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
Москва, Россия

E-mail: [mishashev4enko@yandex.ru](mailto:mishashev4enko@yandex.ru)

В последние годы функционализация различных классов органических соединений с использованием *N*-оксильных радикалов играет все большую роль в органическом синтезе, так как открывает доступ к получению соединений, которые трудно синтезировать при помощи методов, основанных на ионных и металл-катализируемых реакциях. Недавно нашей научной группой был синтезирован диацетилиминоксильный радикал – необычный представитель класса оксимных радикалов, обладающий феноменальной стабильностью и высокой реакционной способностью, что делает его удобным реагентом для радикальной функционализации.

В настоящей работе нами было открыто селективное окислительное C–O сочетание диацетилиминоксила с гидразонами альдегидов и кетонов, приводящее к образованию азоэфиров оксимов [1]. В данной реакции диацетилиминоксил выступает одновременно в качестве мягкого окислителя (акцептора атома водорода) и *O*-компоненты по сочетанию. Обнаруженная реакция протекает в мягких условиях за считанные минуты, а отсутствие каких-либо добавок в реакционной смеси делает данный процесс атом-экономичным. Синтезированные азоэфиры оксимов были предложены в качестве нового перспективного класса фунгицидов для защиты растений, активных в отношении широкого спектра фитопатогенных грибов (*Venturia inaequalis*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium moniliforme*, *Bipolaris sorokiniana*, *Sclerotinia sclerotiorum*). Ингибирование роста мицелия сравнимо или превосходит активность применяемых и коммерчески доступных фунгицидных препаратов – крезоксим-метила и триадимефона.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-73-20190.

### Литература

1. Budnikov. A. S., Krylov I. B., Shevchenko M. I., Segida O. O., Lastovko A. V., Alekseenko A. L., Ilovaisky A. I., Nikishin G. I., Terent'ev A. O. C–O coupling of hydrazones with diacetylminoxyl radical leading to azo oxime ethers—novel antifungal agents // *Molecules*. 2023. Vol. 28, no. 23. — P. 7863–7883.





## Производные 2,4-динитрофенола, как перспективные препараты для лечения метаболически ассоциированной жировой болезни печени

Шеленкова И.Е.<sup>1</sup>, Нестерова А.И.<sup>1</sup>, Хасханова И.М.<sup>1</sup>, Островерхов П.В.<sup>1</sup>,  
Абакумов М.А.<sup>2</sup>

Студент, 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, Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва, Россия

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

В настоящее время наиболее распространенным заболеванием печени является метаболически ассоциированная жировая болезнь печени (МАЗБП). По данным мета-анализа и систематического обзора данных более 10 млн. человек, на 2022 год совокупная распространенность МАЗБП во всем мире составляет 38,77% [1]. Также МАЗБП является второй по частоте причиной трансплантации печени. Несмотря на осведомленность о прогрессирующем росте заболеваемости, в последние годы существенных успехов в лечении достигнуто не было. Для эффективного контроля и терапии этого метаболического расстройства существует ограниченное количество медикаментозных методов, специфичных для МАЗБП. При возникновении осложнений таких как: фиброз и цирроз печени возможно оказание лишь паллиативной помощи или использование трансплантации. В связи с чем существует необходимость разработки лекарственного средства для успешного лечения МАЗБП.

Одной из многообещающих молекул, которые могут быть эффективными и безопасными при лечении МАЗБП, 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 [3]. Серьезные побочные эффекты от использования 2,4-ДНФ требуют 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 метиловый эфир 2,4-ДНФ, который показал себя как более безопасный, но не менее активный, чем 2,4-ДНФ, разобщитель окислительного фосфорилирования с анти-МАЗБП активностью [2].

Поэтому в данной работе нами был разработан и синтезирован ряд производных 2,4-ДНФ с повышенной липофильностью для снижения токсичности. Активность полученных производных подтверждали в ходе испытаний *in vitro*.

### Литература

1. Chan K. E. et al. Global prevalence and clinical characteristics of metabolic-associated fatty liver disease: a meta-analysis and systematic review of 10 739 607 individuals //The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism. – 2022. – Т. 107. – №. 9. – С. 2691-2700.
2. Goedeke L., Shulman G. I. Therapeutic potential of mitochondrial uncouplers for the treatment of metabolic associated fatty liver disease and NASH //Molecular metabolism. – 2021. – Т. 46. – С. 101178.
3. Izidoro L. F. M. The Risks of Using 2, 4-Dinitrophenol (2, 4-DNP) as a Weight Loss Agent: A Literature Review //Ann Clin Med Case Rep. – 2022. – Т. 9. – №. 14. – С. 1-7.



## Синтез алкилзамещенных трикарбоцианиновых красителей как основа для создания конъюгатов с ПСМА-лигандами

Шмычков Н.В., Успенская А.А.

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [nazar.shmychkov@chemistry.msu.ru](mailto:nazar.shmychkov@chemistry.msu.ru)

Трикарбоцианиновые красители обладают уникальными фотофизическими свойствами (флуоресцируют при облучении безопасным видимым светом, излучают в окне прозрачности биологических тканей, имеют высокие коэффициенты экстинкции и т.д.), и уже применяются в клинической практике [1]. Одно из перспективных направлений исследований карбоцианинов – использование их конъюгатов с ПСМА-лигандами для диагностики рака предстательной железы. Важнейшей задачей при получении конъюгатов является подбор линкера для образования ковалентной связи лиганда и трикарбоцианина. Одно из решений этой проблемы – модификация мезо-положения алкильной группой и в дальнейшем введение красителя в клик-реакцию азид-алкинового циклоприсоединения. Этот подход должен обеспечить селективность и высокие выходы образования конъюгата [2]. Для получения эффективного препарата нужно достичь максимальной селективности конъюгатов к ПСМА. Это возможно благодаря поиску оптимальных комбинаций липофильных и гидрофильных заместителей при четвертичном атоме азота трикарбоцианина [3].

Для выполнения поставленных задач нами была синтезирована серия конформационно закрепленных трикарбоцианиновых красителей с алкилсульфонатными и алкоксикарбонильными группами (3а-в). На основе полученных флуорофоров была синтезирована серия новых трикарбоцианинов, модифицированных пропаргиламином по мезо-положению (5а-в). У всех веществ были изучены фотофизические свойства.

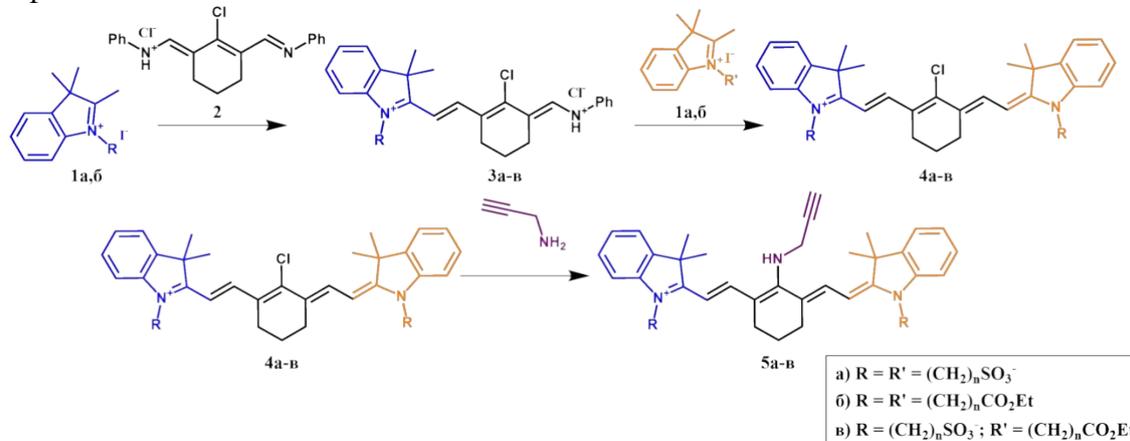


Рис. 1. Схема синтеза серии трикарбоцианиновых красителей

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00297, <https://rscf.ru/project/23-23-00297/>.

### Литература

1. Yannuzzi L.A. Indocyanine green angiography: A perspective on use in the clinical setting // *Am. J. Ophthalmol.* Elsevier Inc., 2011. Vol. 151, № 5. P. 745-751.e1.
2. Uspenskaia A.A., Krasnikov P.A., Beloglazkina E.K., Machulkin A.E. Fluorescent Conjugates Based on Prostate-Specific Membrane Antigen Ligands as an Effective Visualization Tool for Prostate Cancer // *Biochemistry.* 2023. Vol. 88, № 7. P. 953–967.
3. Doroshenko I.A., Aminulla K.G, et al. Synthesis of modified conformationally fixed tricyanopyrrole dyes for conjugation with therapeutic agents // *Mendeleev Communications,* 2021, Vol. 31, No. 5, P. 615-617.

**Бис(N,N-диметил-о-толуидиновые) катионные комплексы РЗЭ. Синтез, строение и каталитическая активность в реакциях гидрофосфинирования и дегидросочетания****Шумский Г.К.<sup>1,2</sup>, Кисель А.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 элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской  
академии наук, Москва, РоссияE-mail: [shumskii.gleb.16@yandex.ru](mailto:shumskii.gleb.16@yandex.ru)

Катионные алкильные производные редкоземельных металлов демонстрируют высокую каталитическую активность во многих органических реакциях и являются перспективными кандидатами для разработки новых синтетических методик на основе металлокомплексного катализа [1, 2]. Существенным ограничением в использовании данных соединений является их недостаточная стабильность при высоких температурах, поэтому синтез новых типов катионных комплексов, способных сохранять свою структуру и активность при нагревании представляет собой актуальную задачу.

Была получена и структурно охарактеризована серия катионных бис(аминобензильных) комплексов редкоземельных металлов  $[\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-}o]_2\text{Ln}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\kappa^1\text{-Ph})\text{BPh}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Gd(2), Dy(3), Ho(4), Tb(5), Er(6), Lu(7)) по реакции трис(N,N-диметил-о-толуидиновых) соединений с  $[\text{HNEt}_3][\text{BPh}_4]$  в толуоле.

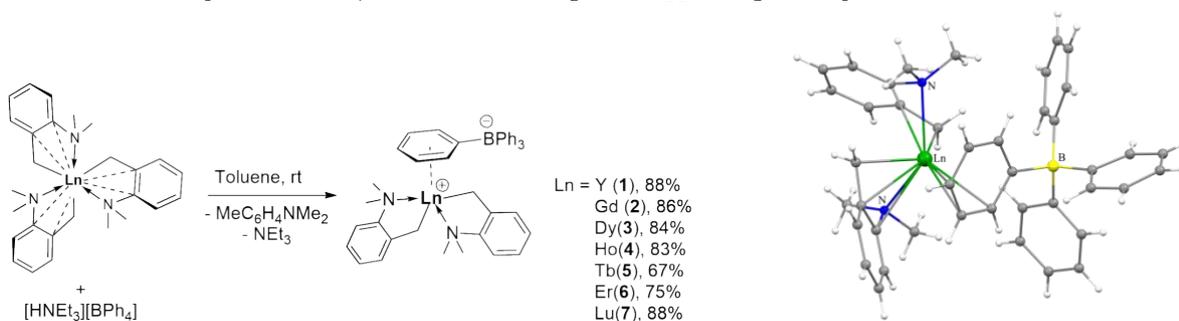


Схема 1. Синтез бис(N,N-диметил-о-толуидиновых) комплексов РЗЭ 1-7.

Полученные катионные производные 1-7 были исследованы в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов. Каталитические тесты проводились без использования растворителя при температуре 60°C. За 24 часа конверсия реакции достигала 99%. Во всех случаях наблюдалось образование продукта присоединения против правила Марковникова. Также катионные комплексы были использованы в качестве катализаторов дегидросочетания аминов и гидросиланов. Было продемонстрировано образование силанов с количественным выходом.

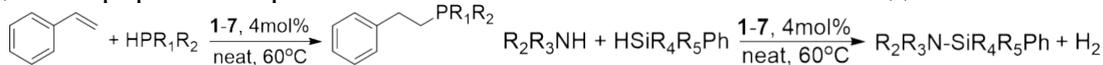


Схема 2. Каталитические реакции гидрофосфинирования и дегидросочетания.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-13-00323.

**Литература**

- Zimmerman M., Anwander R. Homoleptic Rare-Earth Metal Complexes Containing Ln–C  $\sigma$ -Bonds// Chem. Rev. 2010 Vol. 110 P. 6194-6259.
- Arndt S., Okuda J. Cationic Alkyl Complexes of the Rare-Earth Metals: Synthesis, Structure, and Reactivity// Adv. Synth. Catal. 2005 Vol. 347 P. 339–354.

## Синтез триазолзамещённых спироиндолинон-β-лактамов

Юзабчук Д.А.<sup>1</sup>, Филатов В.Е.<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 нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

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

Спироиндолинон-β-лактамы широко представлены в различных биологически активных природных соединениях и лекарственных препаратах различного профиля. Биологическая активность соединений данного класса привлекают пристальное внимание исследователей, и значительные усилия направляются на разработку новых методов их синтеза и функционализации. В литературе представлены выборки спироиндолинон-β-лактамов, проявляющих антибактериальные, противогрибковые и противовирусные свойства [1].

Ранее нашим научным коллективом был разработан класс бис-арил спироиндолинон-β-лактамы, продемонстрировавший противоопухолевую активность по результатам предварительного биологического тестирования [2]. В ходе молекулярного моделирования для повышения антипролиферативной активности спироиндолинон-β-лактамов нами был осуществлён поиск новых структурных мотивов, улучшающих параметры связывания лиганда с мишенью. В качестве перспективной структуры был выбран триазолзамещённый спироиндолинон-β-лактама.

В рамках настоящей работы был разработан подход к синтезу замещённых спироиндолинон-триазол-β-лактамов посредством катализируемой металлической медью клик-реакции в условиях сверхкритического CO<sub>2</sub>.

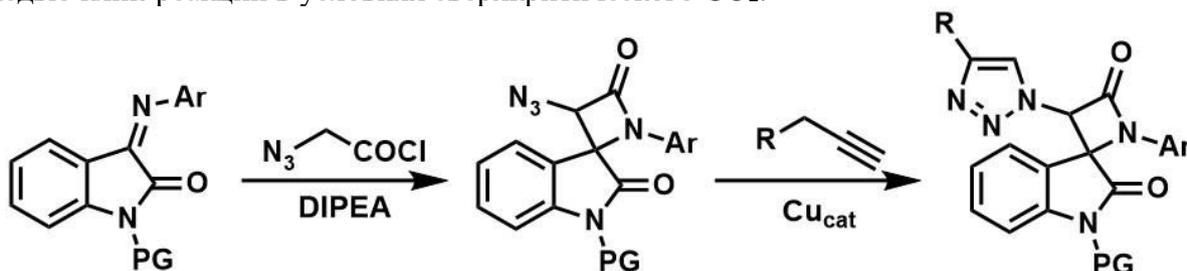


Схема 1. Синтез триазолзамещённых спироиндолинон-β-лактамов

Оптимизировано получение азидозамещённых спироиндолинон-β-лактамов, являющихся синтетическими предшественниками целевых соединений.

### Литература

1. Alshammari M. et al. Recent synthetic strategies of spiro-azetidin-2-one, -pyrrolidine, -indol(one) and -pyran derivatives-a review // RSC Adv. 2023. Vol. 13. P. 32786-32823.
2. Filatov V. et al. Synthesis of 1,3-diaryl-spiro[azetidine-2,3'-indoline]-2',4-diones via the Staudinger reaction: cis- or trans-diastereoselectivity with different addition modes // RSC Adv. 2020. Vol. 10. P. 14122-14133.



**Синтез производных 1,8-нафталимида, содержащих малеимидный заместитель**  
**Юрьев Д.Ю., Хамдун Н., Феоктистов А.М., Ткаченко С.В., Ощепков М.С.**  
*Аспирант, 2 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)*

Системы адресной доставки на основе альбумина представляют особый интерес, поскольку позволяют включать гидрофобные лекарственные вещества, такие как доксорубин или паклитаксел, с помощью *nan*<sup>TM</sup>-технологии. С целью изучения процессов распределения таких нанообъектов возможно получение флуоресцентных систем доставки на основе наночастиц. Так, наличие свободных тиольных групп в альбумине позволяет осуществлять их модификацию производными малеимида. В представленной работе представлен синтез флуоресцентных маркеров на основе 1,8-нафталимида, содержащих малеимидный заместитель как при имидном атоме азота, так и в 4-ом положении ароматической системы, для модификации альбумина и создания перспективных систем адресной доставки лекарственных веществ.

Синтез первого ряда производных 1,8-нафталимида, содержащих малеимидный заместитель при имидном атоме азота, осуществлялся по реакции ацилирования трифторацетата N-(2-аминоэтил)малеимида **2** 4-морфолин-1,8-нафталевым ангидридом **1** в этаноле в присутствии гидроксида калия. В результате было получено производное **3** с выходом 50 %. Также была показана возможность проведения реакции ацилирования 4-амино-1,8-нафталевого ангидрида **4** малеиновым ангидридом **5** с последующим добавлением уксусного ангидрида, ацетата никеля и триэтиламина для закрытия малеимидного цикла. Выход продукта **6** составил 40 %. Структура полученных соединений подтверждена данными <sup>1</sup>H-ЯМР спектроскопии.

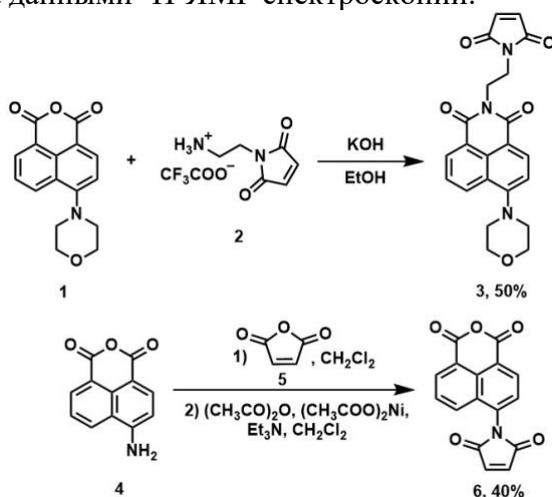


Схема 1. Синтез производных 1,8-нафталимида, содержащих малеиновый заместитель

Следующим этапом работы является изучение спектрально-люминесцентных свойств целевых соединений **3** и **6**, а также проведение реакции модификации тиольных групп альбумина с целью создания флуоресцентных систем адресной доставки на его основе. Кроме того, соединение **6** является исходным для получения новых производных 1,8-нафталимида, содержащих различные функциональные группы при имидном атоме азота.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0003).*

**Химико-ферментативный синтез 5-фтор-L-ДОФА****Юфряков В.С., Кочетков К.А.**

младший научный сотрудник

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва,  
РоссияE-mail: [rossignol.yufryakov@gmail.com](mailto:rossignol.yufryakov@gmail.com)

Монофторированные производные L-3,4-дигидроксифенилаланина используются для диагностического скрининга болезни Паркинсона. Однако, известные способы получения 5-фтор-L-ДОФА весьма ограничены, а химико-ферментативные подходы практически отсутствуют. В тоже время использование ферментов в получении физиологически активных веществ постоянно расширяется [1]. Ранее мы предложили химико-ферментативный метод получения (S,S)-2,2'-(этилендиамино)дибутан-1-ола [2].

Целью настоящей работы была разработка химико-ферментативного метода получения лабильного 5-фтор-L-ДОФА **1** в мягких условиях, позволяющего исключить использование токсичных веществ и побочных продуктов окисления. Общая схема превращений, приводящих к получению энантиомерно-чистого 5-фтор-L-ДОФА **1** на основе доступного 2-фторфенола (**2**), представлена на следующей схеме. [3].

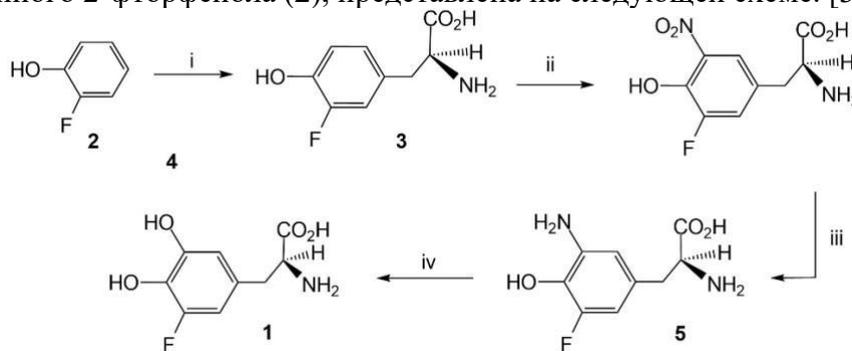


Схема 1. i, NH<sub>3</sub>, Me(CO)CO<sub>2</sub>H, тирозинфенолиаза; ii, HNO<sub>3</sub>; iii, Sn, HCl; iv, Ba(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>.

На первом этапе 2-фторфенол **2** в присутствии пировиноградной кислоты и аммиака превращался в 3-фтор-L-тирозин (**3**) с использованием живой культуры клеток. Клетки бактерий *Citrobacter freundii*, содержащие фермент тирозинфенолиазу, использовали сразу после культивирования на питательной среде. Выделенный 3-фтор-L-тирозин **3** далее нитровали до 3-фтор-5-нитро-L-тирозина (**4**) и восстанавливали до 3-амино-5-фтор-L-тирозина (**5**). Диазотирование амина **5** в мягких условиях процесса в инертной атмосфере с последующим гидролизом диазосоединения приводит к целевому 5-фтор-L-ДОФА **1** с выходом 68% и стереоселективностью 99%.

В результате предложен и реализован химико-ферментативный метод получения 5-фтор-L-ДОФА на основе 2-фторфенола. Характерными особенностями проведенных превращений являются мягкие условия реакции в инертной атмосфере, высокие стереоселективность процесса и выходы целевого продукта, исключение окисления, приводящего к образованию побочных соединений, упрощение выделения продукта.

**Литература**

1. Sheldon R. A., Brady D., Bode M. L. The Hitchhiker's guide to biocatalysis: recent advances in use of enzymes in organic synthesis // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 2587. doi.: 10.1039/c9sc05746c.
2. V. S. Yufryakov, M. A. Tsvetkova, N. A. Bystrova, and K. A. Kochetkov. Chemoenzymatic synthesis of (S,S)-2,2'-(ethylenediamino)dibutan-1-ol // Russ. Chem. Bull. 2023. V. 72. 1268-1273. .
3. Kochetkov K.A., Tsvetkova M.A., Gorunova O. N., Bystrova N.A., Yufriakov V.S. Enantioselective synthesis 5-fluoro-L-DOPA via chemoenzymatic route // Mendeleev Communs. 2023. V. 33. P. 1-5. doi.10.1016/j.mencom.2024.01.003.



## Синтез пирролокарбазолкарбоновых кислот реакцией IMDAV

Яковлева Е.Д., Ерохин П.П., Зайцев В.П.

Аспирант, 1 года обучения

Российский Университет Дружбы Народов имени Патриса Лумумбы, факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: [yakovleva-ed@rudn.ru](mailto:yakovleva-ed@rudn.ru)

Известно, что производные пиррола с различными карбоциклическими и ароматическими фрагментами обладают разнообразной биологической активностью. В данной работе нами исследована внутримолекулярная реакция Дильса-Альдера как метод синтеза пирролокарбазолкарбоновых кислот. За основу взято взаимодействие индолилаллиламинов с циклическими ангидридами непредельных кислот. Данная реакция включает в себя две последовательные стадии: ацилирование атома азота в 2- и 3-индолилаллиламинах **3** и **4** и последующее внутримолекулярное [4+2]циклоприсоединение, что ведет к образованию кристаллических пирролокарбазолкарбоновых кислот неароматического строения **5** и **6**. [1, 2]. В некоторых случаях промежуточные «неароматические» кислоты **5** не охарактеризовались, а запускались в следующую стадию ароматизации.

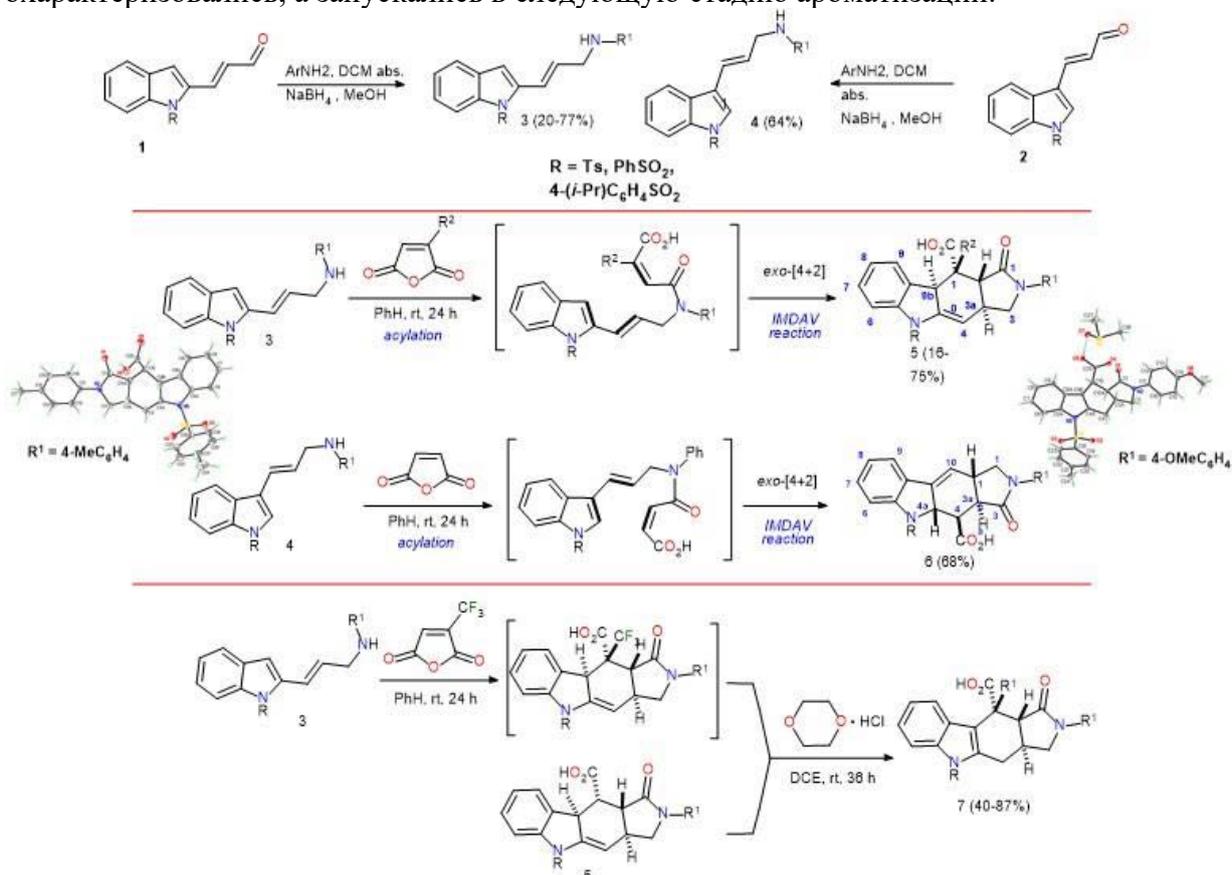


Рис. 1. Схема синтеза пирролокарбазолкарбоновых кислот

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 24-23-00212)

### Литература

- Horak, U.I.; Lytvyn, R.Z.; Homza, Y.V.; Zaytsev, V.P. et al. The intramolecular Diels-Alder vinylfuran (IMDAV) reaction: A short approach to aza-analogues of pinguisane-type sesquiterpenes // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – Т.56. – №.30. – С. 4499 – 4501
- Zubkov, F.I., Zaytsev, V.P. et al. Easy construction of furo [2,3-f] isoindole core by the IMDAV reaction between 3-(furyl) allyl amines and  $\alpha, \beta$  - unsaturated acid anhydrides // *Tetrahedron.* – 2016. – Т.72. – №.18. – С. 2239–2253.



## Synthesis of Functionally Substituted Cyclopropane Carboxylic Acids: Design of New Ethylene Biosynthesis Inhibitors and *In Silico* Investigation of Their Activity

Bagdasaryan S.A.<sup>1,2</sup>, Grigoryan A.M.<sup>1,2</sup>, Sahradyan M.G.<sup>1</sup>, Mikaelyan A.R.<sup>2</sup>

Postgraduate student, 1 year of study

<sup>1</sup>Russian-Armenian State University, Yerevan, Armenia

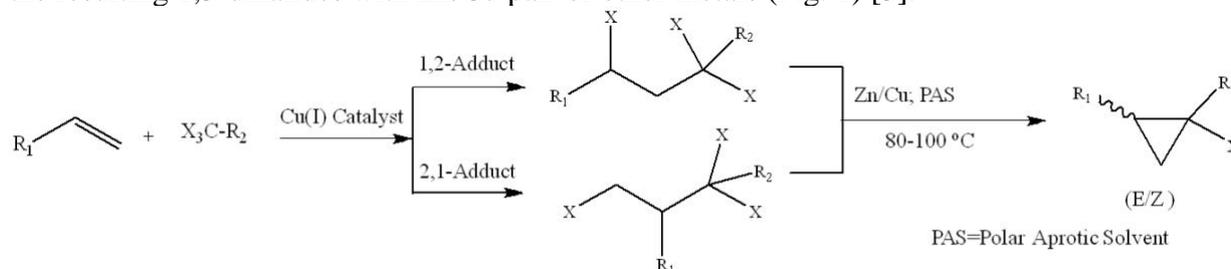
<sup>2</sup>Armenian National Agrarian University, Yerevan, Armenia

E-mail: [sambagd55@gmail.com](mailto:sambagd55@gmail.com)

Ethylene is an important plant hormone that plays a crucial role in its various physiological processes. It impacts on a broad spectrum of plant growth and developmental stages, encompassing germination, senescence and abscission of leaves and flowers, cell elongation, fruit ripening, nodulation, and the response to a diverse range of stresses [1].

Ethylene is derived from the methionine through a series of reactions [2]. Methionine converts to S-adenosylmethionine, which transforms into 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid (ACC) by ACC synthase. Finally, ACC is converted to ethylene by ACC oxidase (ACO).

Structural analogues of ACC have been proved to have an inhibitory effect on the ethylene production. Our laboratory proposed a technologically easily feasible method of synthesis of functionally substituted ACCs. The generalized scheme includes of ATRA trihaloacetic acid derivatives to unsaturated substrates (terminal olefins) and dehalogenation-cyclopropanation of the resulting 1,3-dihalides with Zn/Cu pair or other metals (Fig. 1) [3].



$R_1 = C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}, C_6H_5, CH=CH-C_6H_5$ ; a)  $X = Cl, R_2 = CN$ ; b)  $X = Cl, R_2 = COOMe(Et)$

Figure 1. The general scheme of synthetic transformations

In current research we developed highly efficient catalytic system [Cu(I) Catalyst: 1) CuBr - 10 mol% to substrate, 2) secondary ammine, 3) catalytic co-ligand/solvent – DMSO. Molar ratio 1):2):3) = 1:1:7-10], reaction time: 1.5h, adducts yield: 95%.

In addition, we conducted a docking study of ethylene biosynthesis inhibitory activity for newly synthesized (*E*)-2-phenyl-1-chlorocyclopropane-1-carboxylic acid (*1R,2S* and *1S,2R* isoforms) in comparison to commercially applicable methylcyclopropane and natural inhibitor pyrazinoic acid on ACO2(*Arabidopsis thaliana*) (Table 1).

Table 1. Docking results

Ligand	Methylcyclopropane	Pyrazinoic acid	<i>1R,2S</i>	<i>1S,2R</i>
Affinity	-3.1	-5.3	-6.0	-6.2
Binding sites	Leu189 (Phe36, Ala251 / Leu198, Arg247, Ser249)	Leu189, Leu177, Arg247, Ser249, Lys161, His180, His237 (Leu198)	Leu189, Leu198, Ser249, Ser163, Tyr165, Val239, Lys161, Ala251, Asn219, Ile187, Phe253 His237	Leu189, Leu198, Leu177, Ser249, Ser163, Tyr165, Val239, Lys161, Ala251, Ile187, Phe36, His237

### References

- Hormone Metabolism and Signaling in Plants. 1<sup>st</sup> Ed. / ed. Li J., Li C., Smith S. Beijing, CN: Academic Press, 2017.
- Argueso C.T., Hansen M., Kieber J.J. Regulation of Ethylene Biosynthesis // J Plant Growth Regul. 2007. Vol. 26. P. 92–105.
- Karapetyan H.A., Tamazyan R., Mikaelyan A.R., Raganyan N.P. X-Ray Investigation of (*E*)-2-phenyl-1-chlorocyclopropane-1-carboxylic Acid — A Convenient Synthone for Transamine Synthesis. 2004. Vol. 45(2). P. 352-255.



## An efficient method for the synthesis of sterically hindered nitroxyl radicals by interaction of sterically loaded nitrons with alkynyl magnesium halides

Gulman M.M.<sup>1,2</sup>

Student, 4th year of the specialty

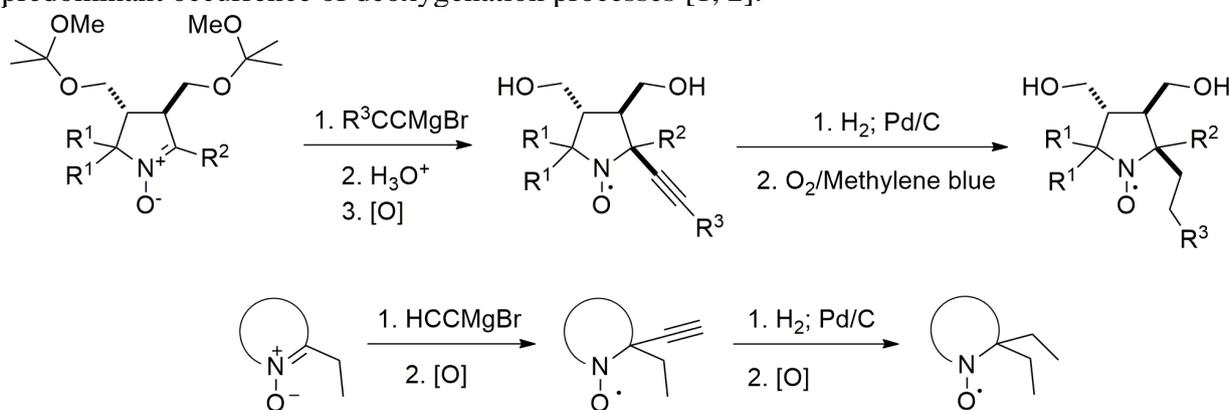
<sup>1</sup>Novosibirsk State University, department of Natural Sciences, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>N. N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

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

Nitroxides are a type of stable organic radicals that have been widely used to solve biophysical problems. The stability of the nitroxyl group is essential for studying the structure of biological macromolecules inside living cells. The with sterically hindered pyrrolidine nitroxides with bulk substituents (greater than methyl) in the 2 and 5 positions of the heterocycle are the most promising objects for creating spin labels and probes. This is due to their high stability to reduction by biogenic systems [1].

Classical methods of sterically hindered pyrrolidine nitroxides synthesis based on Favorskii rearrangement involve expensive starting reagents and result in low total yields of the target radicals. Obtaining sterically hindered nitroxides of the pyrrolidine series by interacting sterically hindered nitrones with various Grignard reagents is not feasible due to the predominant occurrence of deoxygenation processes [1, 2].



Scheme 1. Synthesis of sterically hindered nitroxyl radicals

An alternative method for synthesising sterically hindered radicals has been proposed. This involves the interaction of sterically loaded ketonitrons with alkynylmagnesium bromides, which leads to hydroxylamine. Oxidation of the hydroxylamine produces a nitroxyl radical with an  $\alpha$ -alkynyl group. The final step is to hydrogenate the multiple carbon-carbon bond, followed by regeneration of the nitroxide moiety.

This research was funded by the Russian Science Foundation (grant number 22-73-00098)

### References

1. Dobrynin S. A. et al. A simple method of synthesis of 3-carboxy-2, 2, 5, 5-tetraethylpyrrolidine-1-oxyl and preparation of reduction-resistant spin labels and probes of pyrrolidine series //Molecules. – 2021. – Vol. 26. –N. 19. – P. 5761.
2. Taratayko A. I. et al. 3, 4-Unsubstituted 2-tert-Butyl-pyrrolidine-1-oxyls with Hydrophilic Functional Groups in the Side Chains //Molecules. – 2022. – Vol. 27. – N. 6. – P. 1922.



## Synthesis of azoloisoquinolines based on amino acids

Mirzokulov S.M., Yusupov A.B., Tukhtaev D.B.

Master student Department of Chemistry Samarkand state university

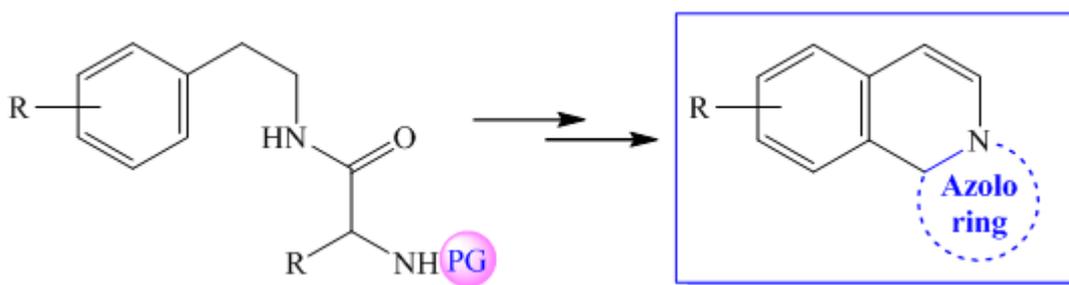
Samarkand state university, Samarkand, Uzbekistan

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

Heterocyclic compounds are important building blocks for natural bioactive substances and advanced materials. Heterocyclic compounds contain various heteroatoms, in particular heterocyclic compounds containing nitrogen [1] show high bioactivity and various pharmacological properties, and they are used in agriculture as many agrochemical drugs.

The isoquinoline nucleus is a natural bioactive and an important component of widely used drugs. Substances formed by the condensation of the azolo group on the isoquinoline nucleus attract researchers due to their diversity and biological activity, for example, showing anticancer, antibacterial, antimalarial and anti-inflammatory properties [2,3].

Our research is focused on the synthesis and modification of azoloisoquinolines through amino acid-based intermediates [4], and it is important to protect the amino group and continue the reactions with the carboxyl group at the initial stage.



It was studied that the synthesis of azoloisoquinolines can be carried out in 3 stages, and in the last stage of the reaction, the corresponding products were formed as a result of ring reactions of N-protected amino acids. This method can be one of the simple and alternative methods of synthesizing azoloisoquinolines.

### References

1. Marcus Baumann, Ian R. Baxendale, Steven V. Ley and Nikzad Nikbin. An overview of the key routes to the best selling 5-membered ring heterocyclic pharmaceuticals. *Beilstein J. Org. Chem.* 2011, 7, 442–495.
2. Shenvi S, Kumar K, Hatti KS, Rijesh K, Diwakar L, Reddy GC (2013) Synthesis, anticancer and antioxidant activities of 2,4,5-trimethoxy chalcones and analogues from asaronaldehyde: Structure–activity relationship. *Eur J Med Chem* 62:435–442
3. Elwan NM, Abdelhadi HA, Abdallah TA, Hassaneen HM (1996) Synthesis of [1,2,4]triazolo[3,4-a]isoquinolines and pyrrolo[2,1-a]isoquinolines using  $\alpha$ -keto hydrazonoyl halides. *Tetrahedron* 52:3451–3456
4. Tukhtaev D., Yusupov A., Vinogradova V. Synthesis of new Amides based on NPhthaloyl- $\alpha$ -Amino Acids // *Egyptian Journal of Chemistry*. – 2021. – V. 64. – №. 6. – P. 3049-3058.





## 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)*

Матвеев Пётр Игоревич, *к.х.н., доц.*

Петров Владимир Геннадьевич, *к.х.н., доц.*

Северин Александр Валерьевич, *к.х.н., доц.*

Кузьменкова Наталья Викторовна, *к.г.н., в.н.с.*

Панкратов Денис Александрович, *к.х.н., в.н.с.*

Власова Ирина Энгельсовна, *к.х.н., с.н.с.*

Гопин Александр Викторович, *к.х.н., с.н.с.*

Смирнова Анастасия Андреевна, *к.х.н., лаборант*

Рожкова Александра Константиновна, *к.х.н., уч. мастер*



## Изучение свойств экстракционно-хроматографических сорбентов на основе донорных лигандов

Антонова С.И., Домников К.С.

Студент 4 курс специалитета

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

E-mail: [antonova.s.2002@gmail.com](mailto:antonova.s.2002@gmail.com)

В настоящее время решается задача замыкания ядерно-топливного цикла, что подразумевает переработку отработанного ядерного топлива и иных отходов предприятий ядерной индустрии с целью выделения из него делящихся нуклидов (Am, Np, Cm) и некоторых продуктов деления (Cs, Sr). Для селективного разделения элементов в лабораторных условиях подходит хроматография. Правильный выбор сорбента может значительно увеличить эффективность и точность хроматографического анализа.

Исследованы сорбенты на основе полимерных матриц, пропитанных экстрагентами, которые используются в жидкостной экстракции для таких же целей, только в промышленных масштабах.

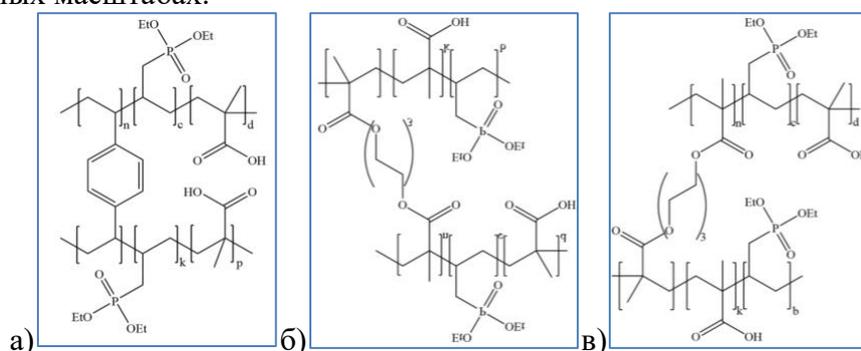


Рис. 1 Матрицы сорбентов, с содержанием ТОДГА а) 13%, б) 5%, в) 32%

Табл.1 Коэффициенты распределения америция и европия

Сорбент	А	Б	В
$K_d$ (Am)	191	109	246
$K_d$ (Eu)	831	32000	569

Изучено 26 сорбентов с точки зрения эффективности и селективности разделения америция(III) и редкоземельных элементов. По результатам сорбции получены коэффициенты распределения америция и европия, и РЗЭ. Проведены эксперименты по подбору условий десорбции. Также было проведено исследование люминесценции для изучения структуры сорбентов.

Табл.2 Коэффициенты распределения РЗЭ

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	$T_m$	Yb	Lu
$K_d$ (а)	17	0,1	0,1	2	3	12	15	16	20	21	22	22	22	23	22
$K_d$ (б)	14	0,7	0,2	2	4	12	14	15	17	18	18	18	18	16	18
$K_d$ (в)	13	0,6	1,5	4	6	15	17	16	18	18	17	17	17	15	16

### Литература

- Sunao Miyashita, Makoto Yanaga, Isamu Satoh, Hideo Suganuma / Separation of Americium(III) from Europium(III) by Extraction Based on in situ Formation of Diocetylammmonium Diocetylthiocarbamate Extractant //Journal of Nuclear Science and Technology. – 2007. – Vol. 44 – №. 2. – С. 233-237.
- Kayron N. Tevepaugh, Janet Coonce Serene Tai1, Latitia H. Delmau, Jesse D. Carrick, Dale D. Ensor / Chromatographic separation of americium from europium using bis-2,6-(5,6,7,8-tetrahydro-5,9,9-trimethyl-5,8-methano-1,2,4-benzotriazin-3-yl)pyridine //Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2017. – Vol. 314. – С. 371-376.

**Получение изотопов золота из ртути для целей ядерной медицины****Бабеня Ю.С., Екатова Т.Ю., Казаков А.Г.***Аспирант 4 года обучения, м.н.с.**Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН),  
Москва, Россия**E-mail: [julia.babenya@gmail.com](mailto:julia.babenya@gmail.com)*

Радиоактивные изотопы  $^{198}\text{Au}$  ( $T_{1/2} = 2,7$  сут, 100 %  $\beta^-$ ,  $E_{\gamma} = 411$  кэВ) и  $^{199}\text{Au}$  ( $T_{1/2} = 3,1$  сут, 100 %  $\beta^-$ ,  $E_{\gamma} = 208$  кэВ) являются перспективными для использования в ядерной медицине в диагностике методом ОФЭКТ [1]. Кроме того, соединения  $^{198}\text{Au}$  можно использовать в бета-терапии [2], при этом изотопы  $^{198}\text{Au}$  и  $^{199}\text{Au}$  рассматриваются как тераностическая пара. На сегодняшний день известны способы получения этих изотопов с использованием реакторов и циклотронов. Существенным недостатком таких способов производства является необходимость использования дорогостоящих мишеней из обогащенной Pt. В то же время принципиально возможно получение  $^{198}\text{Au}$  и  $^{199}\text{Au}$  с использованием ускорителей электронов путем облучения ртути тормозными фотонами, однако до настоящего времени такой способ не исследовался.

В нашей работе проводили облучение ртути на ускорителе электронов при энергии 55 МэВ. Определены выходы ядерных реакций образующихся изотопов, проведено сравнение способов получения исследуемых изотопов различными способами.

Для разработки способа селективного выделения изотопов золота без носителя из облучённой ртути и её соединений использованы экстракционно-хроматографические сорбенты: коммерчески доступный LN resin (нанесённый экстрагент Д2ЭГФК), а также синтезированные в лабораторных условиях сорбенты с нанесённым экстрагентом бензо-15-краун-5. Важно отметить, что большинство коммерческих сорбентов не связывают ни золото, ни ртуть, или удерживают золото так сильно, что требуется огромный объём раствора для его десорбции с колонки, что существенно осложняет разработку способов разделения Hg и Au.

С использованием указанных сорбентов нами впервые разработан способ выделения изотопов золота из растворов макроколичеств облучённой ртути. Установлено, что для количественной десорбции изотопов золота с колонки необходимо добавлять в раствор носитель. В то же время обнаружено, что количество добавленного носителя оказывает влияние на степень очистки выделяемого с колонки раствора, содержащего золото, от ртути. Показано, что добавление 100 мкг носителя (Au) является оптимальным для быстрого и количественного разделения, при этом достигается степень очистки более  $1,5 \times 10^5$ .

Полученные данные позволят сделать исследования с изотопами  $^{198,199}\text{Au}$  доступнее, а также могут быть использованы в различных аналитических методиках.

*Разработка способов выделения проведена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН. Авторы благодарят С.С.Белышева и В.В.Ханкина (НИИЯФ МГУ) за проведение облучений.*

**Литература**

1. Cutler C.S. et al. Radiometals for combined imaging and therapy // Chem. Rev. 2013. Vol. 113, № 2. P. 858–883.
2. Zhao Y. et al. Gold Nanoparticles Doped with  $^{199}\text{Au}$  Atoms and Their Use for Targeted Cancer Imaging by SPECT // Adv. Healthc. Mater. 2016. Vol. 5, № 8. P. 928–935.



**Восстановление декакарбонила дитехнеция****Бабитова Е.С.<sup>1,2</sup>, Сахоненкова А.П.<sup>1,2</sup>, Мирославов А.Е.<sup>1,2</sup>**

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup>Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, Санкт-Петербург, РоссияE-mail: [st064214@student.spbu.ru](mailto:st064214@student.spbu.ru)

Несмотря на то, что  $M_2(CO)_{10}$  ( $M = Re, Mn$ ) являются прекурсорами во многих реакциях, в том числе для синтеза металлических кластерных соединений,  $^{99}Tc_2(CO)_{10}$  остается наименее изученным из высших карбониллов переходных металлов, что, вероятно, связано с трудоемкостью его получения: синтез  $^{99}Tc_2(CO)_{10}$  до сих пор был сопряжен с применением давления монооксида углерода 350 атм и температурой 220°C [1].

В данной работе была разработана простая методика получения  $Tc_2(CO)_{10}$ , заключающаяся во взаимодействии  $HTcO_4$  с  $CO$  (90 атм) в диметоксиэтаноле при 150°C, с выходом 73%. Восстановление  $^{99}Tc_2(CO)_{10}$  амальгамой натрия в тетрагидрофуране в инертной атмосфере приводит к образованию смеси продуктов.  $Na[Tc(CO)_5]$ , зарегистрированный методом ИК-спектроскопии ( $\nu, \text{см}^{-1}$ , ТГФ: 1909, 1865) [2], является одним из продуктов, который полностью переходит в  $Na[^{99}Tc_4(OH)_4(CO)_{11}(HCOO)]$ , охарактеризованный методом рентгеноструктурного анализа. ИК-спектр  $Na[^{99}Tc_4(OH)_4(CO)_{11}(HCOO)]$  ( $\nu, \text{см}^{-1}$ ,  $CH_2Cl_2$ ): 2030.9, 1926.8.  $^{99}Tc$  ЯМР ( $\delta, \text{м.д.}$ ,  $CD_2Cl_2$ ): 525, 574.

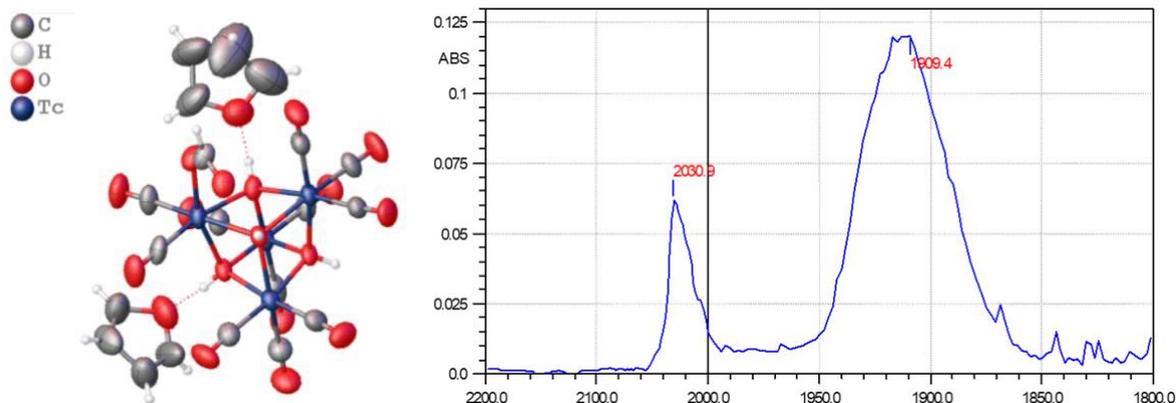


Рис. 1. Слева – структура  $[^{99}Tc_4(OH)_4(CO)_{11}(HCOO)]^-$ , полученная методом РСА, справа – ИК-спектр  $Na[^{99}Tc_4(OH)_4(CO)_{11}(HCOO)]$  в хлористом метиле.

В данной работе впервые представлен карбонильный комплекс технеция с вормиатным лигандом  $Na[^{99}Tc_4(OH)_4(CO)_{11}(HCOO)]$ , который, вероятно, образуется в результате нуклеофильной атаки остаточных  $OH$ -групп на карбонильный лиганд.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00057, <https://rscf.ru/project/22-13-00057/>

**Литература**

- Hileman, J. C.; Huggins, D. K.; Kaesz, H. D. Technetium carbonyl // J. Am. Chem. Soc. 1961. Vol. 83, №13, P. 2953–2954.
- Hileman, J. C.; Huggins, D. K.; Kaesz, H. D. Derivatives of Technetium Carbonyl. Synthesis and Properties of the Carbonyl Halides and the Pentacarbonyl Hydride // Inorg. Chem. 1962. Vol. 4. P. 933–938.



**Керамические матрицы на основе бентонитовой глины для иммобилизации радиоактивных отходов, образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива жидкосолевого реактора**

**Басова А.А.**

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [anna.basova@chemistry.msu.ru](mailto:anna.basova@chemistry.msu.ru)*

Трансмутация минорных актинидов, выделенных при переработке отработавшего ядерного топлива, является важной задачей для снижения долговременной опасности радиоактивных отходов (РАО). Одним из способов решения этой задачи может быть использование минорных актинидов как компонентов топлива жидкосолевых реакторов. В качестве основы такого топлива предлагаются расплавы двух основных солей: FLiNaK (фториды лития, натрия, калия) и FLiBe (фториды лития и бериллия). В процессе работы реактора предполагается непрерывная очистка соли от продуктов деления и активации (благородные металлы, фториды редкоземельных, щелочных и щелочноземельных элементов и др.), которые после выделения являются радиоактивными отходами. В настоящее время нет простых и надежных технологий иммобилизации РАО, которые представляют собой смесь фторидов продуктов деления.

В данной работе в качестве материала матрицы для таких отходов предлагается использование глинистых материалов, которые после отжига представляют собой керамические материалы. Были исследованы образцы на основе эвтектической смеси FLiNaK с включениями имитаторов РАО (фториды щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов) в матрице из природного бентонита. Так же была синтезирована серия образцов, включающая в себя соединения кальция (оксид, гидроксид и карбонат). Температурный диапазон отжига образцов варьируется от 650 до 900 °С. Эмпирически подобрана методика подготовки наиболее качественных образцов.

Во всех образцах оценивалась их гидролитическая устойчивость, равномерность распределения элементов, прочность, плотность. Для определения фазового состава использовался метод порошковой рентгеновской дифракции в двух режимах: ex-situ (дифрактограммы регистрировались для отожженных и затем охлажденных до комнатной температуры образцов) и in-situ (нагрев происходил 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. Также показано присутствие фазы  $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$  или ее аналогов, соответствующих замещению фторид-аниона на гидроксогруппу или замещению катиона калия на катион цезия. Распределение элементов в образце было определено при помощи рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА). 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. Процессы, происходящие при нагревании, исследованы с помощью термогравиметрии (ТГ) с масс-спектрометрией (МС) выделяющихся газообразных компонентов. Показано, что при добавлении соединений кальция, объем выделяемого фтороводорода уменьшается почти в три раза, а температура начала выделения HF повышается до значений выше 700 °С, что показывает преимущество добавки соединений кальция к глине. Результаты исследования гидролитической устойчивости показывают, что скорость выщелачивания цезия из полученных образцов удовлетворяет требованиям НП-019-15 и снижается при повышении температуры отжига. Механическая прочность образцов также удовлетворяет требованиям НП-019-15 для всех исследованных температур отжига (700-900 °С).





## Прочностные характеристики магний-калий-фосфатной матрицы, содержащей имитатор нитратных кубовых остатков АЭС

Белова К.Ю., Чалышева Н.Д., Филина 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)

Кубовые остатки (КО) относятся к радиоактивным отходам (РАО) и являются продуктом упаривания жидких РАО, образующихся на атомных электростанциях (АЭС). КО представляют собой высокосолевые растворы с солесодержанием 500–600 г/л, загрязненные продуктами деления и коррозии, а также различными веществами, используемыми для поддержания водно-химического режима и дезактивации оборудования. По уровню активности КО относятся к категории среднеактивных отходов (САО), которые подлежат отверждению и кондиционированию [1]. Широко распространенным способом отверждения КО является цементирование из-за простоты осуществления процесса [2]. При этом цементирование имеет ряд существенных недостатков: относительно невысокая степень включения солей, а также низкие водостойчивость и морозостойкость цементного компаунда. В настоящее время к перспективным материалам для кондиционирования РАО относят минералоподобную магний-калий-фосфатную (МКФ) матрицу состава  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$  [3], получаемую при комнатной температуре в результате реакции (1):



Цель данной работы заключалась в отверждении имитатора нитратных КО с использованием МКФ матрицы и исследовании прочности на сжатие полученных компаундов, в том числе после изучения их водостойкости и устойчивости к термическим циклам замораживания/оттаивания.

Синтез МКФ компаундов проводили в соответствии с реакцией (1) при следующем соотношении  $MgO : H_2O : K_2HPO_4 = 1 : 2 : 3$  путем отверждения  $NaNO_3$ , предварительно растворенного в бидистиллированной воде. Получены образцы МКФ компаунда, содержащие до 22,3 масс.%  $NaNO_3$ , в том числе содержащие до 20 масс.%  $CaSiO_3$  (FW-200) в качестве армирующей добавки. Прочность кубических образцов на сжатие измеряли с использованием испытательной машины Testing Cybertronic. Устойчивость образцов к термическим циклам замораживания/оттаивания (в диапазоне температур от  $-40$  до  $+40^\circ C$ ) и водостойкость образцов после 90-дневного погружения в воду оценивали по изменению их механической прочности.

Показана возможность использования МКФ матрицы для отверждения имитатора нитратных КО. Установлено, что прочность на сжатие образцов МКФ компаунда, содержащих 20 масс.%  $NaNO_3$  и 20 масс.%  $CaSiO_3$ , соответствует нормативным требованиям НП-019-15 для отвержденных САО (не менее 4,9 МПа для цементного компаунда), в том числе после исследования их устойчивости к термическим циклам замораживания/оттаивания и водостойкости.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10202, <https://rscf.ru/project/22-73-10202/>

### Литература

1. Сорокин В.Т. Обоснование безопасности захоронения солевого плава, образующегося на установках глубокого упаривания АЭС, размещенного в контейнерах НЗК-150-1,5П // Радиоактивные отходы. 2019. №. 2. С. 56-0.
2. Сорокин В. Т. и др. Научные и проектные аспекты остекловывания жидких радиоактивных отходов АЭС с ВВЭР-1200 // Радиоактивные отходы. 2020. №. 2. С. 56-65.
3. Винокуров С.Е., Куликова С.А. Магний-калий-фосфатная матрица для отверждения радиоактивных отходов: от научных исследований до практического использования в России // Химическая промышленность сегодня. 2019. №3. С. 34-39.





## Контроль выноса Sr-90 в воды контрольно-наблюдательных скважин пунктов хранения и захоронения радиоактивных отходов

**Белоконова Н.В.**

*Аспирант, 2 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)*

Контроль содержания радионуклидов в санитарно-защитных зонах радиационно-опасных предприятий и своевременное выявление зон радиоактивного загрязнения важен для предотвращения миграции радионуклидов в подземные и поверхностные воды и обеспечения радиационной безопасности. Одним из трудно определяемых радионуклидов является долгоживущий бета-излучающий радионуклид Sr-90. Используемые в настоящее время методы определения Sr-90 в природных водах не удовлетворяют требованиям по пределу обнаружения радионуклида. Так, минимально определяемая активность в водах контрольно-наблюдательных скважин пунктов захоронения радиоактивных отходов должна составлять 0,02 Бк/л, в то время как существующие методы определения позволяют обнаружить лишь 0,2 Бк/л.

Ранее был разработан метод определения Sr-90 в природных водах с использованием концентрирования Sr-90 сорбентом Т-3К [1]. Воды контрольно-наблюдательных скважин пунктов хранения и захоронения РАО могут обладать повышенной жесткостью, что затрудняет проведение количественного анализа при определении Sr-90. Кальций выступает конкурентом при концентрировании стронция и снижает радиохимический выход.

В работе исследовано концентрирование радионуклида Sr-90 неорганическим сорбентом марки «Термоксид-3К» из растворов с высоким содержанием кальция. Получены зависимости коэффициента распределения стронция сорбентом Т-3К от концентрации кальция в природных водах до 600 мг/л, определены коэффициенты разделения кальция и стронция. Исследовано концентрирование Sr-90 в динамике из модельных растворов с высоким содержанием кальция и природных вод с высокой жесткостью. Выбраны оптимальные условия для динамического концентрирования Sr-90 с целью радиохимического анализа.

Предложен метод определения стронция в водах с концентрацией кальция до 300 мг/л, включающий стадии сорбции Sr-90 сорбентом Т-3К, десорбции Sr-90 раствором HCl и подготовки радиометрического образца для измерения. Выбранные условия концентрирования стронция обеспечивают предел обнаружения Sr-90 в пробе 0,02 Бк/л.

Проведена апробация метода при проведении радиохимического анализа Sr-90 в водах контрольно-наблюдательных скважин пунктов хранения радиоактивных отходов и приповерхностного захоронения радиоактивных отходов на территории Уральского региона.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".*

*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)



**Экстракционно-хроматографическое разделение Yb и Lu в системе «моно-2-этилгексилловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты – Prefilter – HNO<sub>3</sub>»****Бобровская К.С., Кузнецов Р.А., Лисова М.Н.***Научный сотрудник**Научно-исследовательский технологический институт им. С.П.Капицы УлГУ,  
Ульяновск, Россия**E-mail: [ks.bobrovskay@yandex.ru](mailto:ks.bobrovskay@yandex.ru)*

При разработке технологии получения радионуклидов РЗЭ, перспективных для использования в ядерной медицине, одной из основных задач является выбор способа отделения целевого радионуклида от материала мишени. Одним из распространенных способов разделения редкоземельных элементов является экстракционная хроматография с применением кислотных фосфорорганических экстрагентов, в частности моно-2-этилгексиллового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты НЕН[ЕНР]. На основе этого экстрагента производится и поставляется на рынок смола LN2 Resin (Eichrom, США, TrisKem, Франция), рекомендованная для выделения <sup>177</sup>Lu из облученных иттербиевых мишеней [1], однако свойства смолы описаны недостаточно подробно. Кроме того, использование коммерчески доступных сорбентов ограничивает возможности управлением составом и свойствами сорбента, что исключает возможность оптимизации процесса разделения. Целью настоящей работы являлся синтез сорбента на основе НЕН[ЕНР] (аналог LN2) и детальное исследование влияния различных параметров на эффективность разделения иттербия и лютеция. В рамках работы были синтезированы образцы сорбента с содержанием экстрагента от 20 до 50 %. В качестве носителя применялся носитель Prefilter resin (TrisKem). Разделение Yb и Lu изучали при [HNO<sub>3</sub>]=1.5 моль/л. Количество разделяемых лантанидов составляло по 0.5 мг. Для разделения применяли колонку диаметром 10 мм высотой 100 мм.

Анализ выходных кривых Yb и Lu показал, что при использовании сорбента с массовой долей 20 % эффективность разделения этих элементов крайне невысокая. Наилучшую разделительную способность демонстрирует сорбент с долей экстрагента 50%. По сравнению с сорбентом с долей экстрагента 40 %, для достижения сопоставимой степени очистки требуется в 2 раза больше времени, что может служить ограничивающим фактором при разработке схем разделения радионуклидов с короткими периодами полураспада.

Для сорбентов с долей экстрагента 40 % варьировали размер частиц носителя (50-100 мкм и 100-150 мкм), температуру (от 15 до 50 °С) и скорость элюирующего раствора (1-5 мл/мин). Увеличение температуры приводит к заметному улучшению разделительной способности сорбента. При использовании сорбента с размером частиц 50-100 мкм и температуре 50 °С, доля иттербия, которую можно отделить без потери лютеция составляет 87 %, а для сорбента с размером частиц 100-150 мкм эта доля составляет лишь около 50 %. Удовлетворительное разделение иттербия и лютеция осуществимо при скорости пропускания раствора через колонку 1 мл/мин. Увеличение скорости до 5 мл/мин приводит к значительному расширению пиков выходных кривых. В этом случае разделения иттербия и лютеция практически не происходит.

Эксперименты показали существенную зависимость эффективности разделения иттербия и микроколичеств лютеция от количества иттербия. Присутствие последнего в макроколичествах приводит к более раннему выходу металлов из колонки, к значительной асимметрии пика макрокомпонента и к искажению пика лютеция, что в целом ограничивает производительность рассматриваемой системы.

**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





## Влияние хронического воздействия ионизирующего излучения на жилкование крыльев *Apis mellifera*, L.1758

Бовтенко Г.И., Содбоев Ц.Ц., Шукин М.В.

Студент, 5 курс специалитета.

Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии-МВА им. К. И. Скрябина, факультет ветеринарной медицины, Москва, Россия

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

Брянская область, расположенная на стыке России, Беларуси и Украины, обладает хорошими предпосылками для развития пчеловодства, но пчеловодство региона сталкивается с рядом проблем, которые связаны с радиоактивным загрязнением земель [1].

Цель исследования - изучить влияние хронического ионизирующего излучения на жилкование крыльев *Apis mellifera*.

Объект исследования - *Apis mellifera*. Использовали современные методы исследования: описательный, сравнительный, дозиметрический (РадиаСкан-701А), спектрометрический (СКС-99 Спутник, ПО «Доза»), микроскопический (МБС-10М, Levenhuk MED 35T) и статистический.

Установлено, что мощность эквивалентной дозы гамма-излучения на площадках пасеки с. Верещаки равна  $0.17 \pm 0.05$  мкЗв/ч. Снижение радиационного фона происходит за счет миграции *Cs-137* по почвенному профилю. Максимальное содержание *Cs-137*, а именно,  $1216.2 \pm 120.3$  Бк/кг, приходится на 0 – 5 сантиметровый слой, на 5 – 10 см слой –  $1137.6 \pm 104.9$  Бк/кг. На целинных площадках плотность поверхностного радиоактивного загрязнения *Cs-137* составила  $26.1 \text{ Ку/км}^2$ .

Жилкование крыльев *Apis mellifera* придает им прочность и играет важную физиологическую роль, т.к. жилки представляют собой каналы, заполненные гемолимфой, в них находятся также нервы и трахеи, выходящие из внутренней полости тела насекомого. Проблема изучения аномалий жилок *Apis mellifera* остается открытой и малоизученной, т.к. исследования их распространенности в форме мониторинга не проводились. При проведении исследований крыльев *Apis mellifera* пасеки с. Верещаки были выявлены изменения жилкования крыльев в виде сужения их просвета, что, безусловно, приводит к изменению реологии гемолимфы и нарушение газообмена. Местами отмечали утолщение стенок жилок. У 90% *Apis mellifera* были обнаружены изменения радиальной и анальной жилок передних крыльев.

Таким образом,

1. Мощность эквивалентной дозы на площадках с. Верещаки Новозыбковского района Брянской области составила  $0.18 \pm 0.05$  мкЗв/ч.

2. В почвах Новозыбковского района Брянской области более  $2353.8$  Бк/кг техногенного *Cs-137* сконцентрировано в верхнем органогенном почвенном слое, мощностью не более 10 см и плотность поверхностного радиоактивного загрязнения равна  $26.1 \text{ Ку/кв.км}$ .

3. В условиях радиоактивного загрязнения Брянской области установлено изменение жилкования крыльев *Apis mellifera*.

### Литература

1. Кочиш И.И. / Экологические аспекты накопления радиоактивных элементов в рапсе полевом (*Brassica napus*, 1753) // Шукин М.В., Содбоев Ц.Ц., Дельцов А.А., Федоров Д.А., Тележенков А.П., Кубатин И.А., Заболотнов Г.О., Гушин В.В., Комаров С.А. Актуальные проблемы ветеринарной медицины, зоотехнии и биотехнологии сборник научных трудов Международной учебно-методической и научно-практической конференции, посвященной 100-летию со дня основания ФГБОУ ВО МГАВМиБ - МВА имени К.И. Скрябина. ФГБОУ ВО МГАВМиБ - МВА имени К.И. Скрябина 2019 г. – С. 525 – 526.





## Тритиевый зонд и компьютерное моделирование в исследовании адсорбции альбумина на оксиде графена

Буняев В.А.<sup>1,2</sup>

учебный мастер, м.н.с.

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

<sup>2</sup>ГЕОХИ имени В.И. Вернадского, Москва, Россия

E-mail: [vitalii1992@mail.ru](mailto:vitalii1992@mail.ru)

Модификация поверхности наноуглеродных материалов с помощью биополимеров изменяет физико-химические характеристики как самого углеродного субстрата, так и модифицирующего агента. Полученные комплексы могут обладать интересными для практического применения свойствами. Нетривиальной задачей остается интерпретация межмолекулярных взаимодействий между модификатором и углеродной подложкой. В рамках данной работы проведен комплексный подход в исследовании межмолекулярного взаимодействия между однослойным оксидом графена (ОГ) и белком бычьим сывороточным альбумином (БСА). В данной работе предложено использовать метод тритиевого зонда совместно с компьютерным моделированием для определения состава адсорбционных комплексов БСА с ОГ и характеристики полученных адсорбционных слоев.

БСА различной концентрации с добавкой меченого тритием белка (0,35 Ки/ммоль) инкубировали в водной суспензии ОГ ( $2,25 \pm 0,25$  мг/мл) при комнатной температуре в течение трех суток. Количество адсорбированного белка определили по радиоактивности надосадочной жидкости после её отделения от осадка. Для выявления структурных особенностей образующихся адсорбционных слоев белка композит ОГ-БСА обрабатывали атомами трития, полученными на вольфрамовой проволоке, нагретой электрическим током до 1830 К, с последующим анализом распределения трития по аминокислотным остаткам. Также расчет по методу молекулярной динамики осуществили с помощью программы Gromacs. Для анализа выбран файл структуры БСА (PDB: 4F5S) и модель 15 x 15 нм фрагмента ОГ.

Было найдено изменение удельной радиоактивности БСА и распределения трития по типам аминокислотных остатков в комплексах, полученных при разных концентрациях белка в растворе. Установлено, что при количестве адсорбированного БСА выше 279 мг/г наблюдается резкий спад радиоактивности остатков гистидина, что может быть обусловлено снижением доступности поверхности ОГ для атомарного трития. Компьютерное моделирование помогло объяснить полученные результаты. Обнаруженные изменения в радиоактивности белка и распределении трития были интерпретированы с привлечением компьютерного моделирования. Показана важная роль водородных связей между БСА и ОГ в образовании адсорбционного комплекса. Найдено, что в адсорбционном комплексе вторичная структура белка изменяется мало. Выявлен существенный вклад в изменение структуры комплекса межмолекулярных взаимодействий адсорбированных молекул БСА.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.





## Устойчивость имитаторов металлических фаз, присутствующих в облучённом ядерном топливе, к окислению на воздухе и в азотной кислоте

Волгин М.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>ИФХЭ РАН, Москва, Россия

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

Большая часть нарабатываемых в облученном ядерном топливе благородных металлов (БМ) оказывается включена в металлические фазы, называемые «белыми включениями». В зависимости от вида топлива «белые включения» могут иметь разную природу: для UO<sub>2</sub> характерен пятикомпонентный сплав Mo–Tc–Ru–Rh–Pd (ε-фаза), для смешанного оксидного топлива дополнительно появляется фаза сплава Pd–Te, а в нитридном топливе образуются интерметаллиды U(БМ)<sub>3</sub>. Известно, что данные компоненты отработавшего ядерного топлива образуют в ходе растворения осадки, содержащие ценные компоненты с одной стороны и осложняющие переработку топлива с другой.

Целями данной работы стали (1) синтез имитаторов ε-фазы, сплава Pd–Te и серии интерметаллидов U(БМ)<sub>3</sub>, (2) исследование их окисления на воздухе при нагреве от 40 до 1500 °С, (3) изучение их растворения в азотной кислоте, (4) исследование поверхности образцов после электрохимического травления в азотной кислоте.

Имитатор ε-фазы приготовили путём сплавления в электродуговой печи смеси исходных металлов следующего состава (ат%): Mo – 20 %, Ru – 60 %, Pd – 5 %, Rh – 5 %, Tc – 10 %. Интерметаллид Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> получали по реакции стехиометрических количеств исходных веществ в вакуумированной ампуле при температуре 1000 °С в течение 48 ч. Интерметаллиды U(БМ)<sub>3</sub> получали путём сплавления стехиометрических количеств веществ в электродуговой печи и последующего их отжига в вакуумированных ампулах при температуре 1000 °С в течение 96 ч. Образцы закалялись от температуры отжига до комнатной путём охлаждения ампул в воде. Была приготовлена серия из 4 образцов с составами U(Ru<sub>0.66</sub>Rh<sub>0.17</sub>Pd<sub>0.17</sub>)<sub>3</sub>, U(Ru<sub>0.17</sub>Rh<sub>0.66</sub>Pd<sub>0.17</sub>)<sub>3</sub>, U(Ru<sub>0.17</sub>Rh<sub>0.17</sub>Pd<sub>0.66</sub>)<sub>3</sub> и U(Ru<sub>0.33</sub>Rh<sub>0.33</sub>Pd<sub>0.33</sub>)<sub>3</sub>.

Полученные корольки сплавов фрагментировали, фрагменты растирали в порошок для проведения термического анализа при нагревании от 40 до 1500 °С со скоростью 5 °С/мин на воздухе. Идентификацию продуктов окисления производили с помощью рентгенофазового анализа, включая измерения *in situ* нагревом образца от 25 до 1200 °С.

Устойчивость «белых включений» к воздействию азотной кислоты исследовали путём выщелачивания порошкообразных образцов в 8М HNO<sub>3</sub> в течение нескольких суток с отбором проб не реже, чем два раза в сутки. Концентрацию компонентов металлических фаз в растворе определяли с помощью масс-спектрометрии и жидкостно-сцинтилляционного счёта (определение Tc).

Для исследования поверхности образцов после электрохимического травления в азотной кислоте были подготовлены шлифы корольков в таблетках из эпоксидной смолы. Полученные шлифы были подвергнуты электрохимическому травлению, после чего их поверхность была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии, также было проведено элементное картирование.



**Иммобилизация Se(IV) природными глинистыми минералами****Волков И.Н., Макаров А.В.***Инженер-исследователь**Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия**E-mail: [volckow.il@yandex.ru](mailto:volckow.il@yandex.ru)*

Одной из актуальных задач атомной отрасли является проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО). В настоящее время принята концепция окончательного захоронения долгоживущих радионуклидов в глубинных геологических формациях. Однако не все радионуклиды могут быть эффективно иммобилизованы в хранилищах РАО ввиду их различных свойств. Особое внимание следует уделить элементам, находящимся в анионной форме в условиях хранилища. Одним из таких элементов является селен.  $^{79}\text{Se}$  является продуктом деления урана с периодом полураспада  $3.27 \times 10^5$  лет. Радиоэкологическая и токсическая опасность  $^{79}\text{Se}$  обусловлена высокой миграционной способностью его соединений со степенью окисления +4 и +6, что соответствует селенит- и селенат-ионам в водных средах. Активно исследуемые материалы инженерных барьеров безопасности – бентонитовые глины – плохо подходят для извлечения анионных форм радионуклидов ввиду отрицательно заряженного межслоевого пространства, активно участвующего в ионном обмене [1]. Тем не менее, её применение необходимо ввиду подходящих физико-химических свойств как по отношению к другим радионуклидам, так и к среде его возможного использования. Целью данной работы являлся поиск природных глинистых минералов для эффективного извлечения анионных форм селена из водных растворов.

В качестве исследуемых материалов были использованы природные глинистые материалы различного минерального состава месторождений 10-й Хутор, Зырянское, Даш-Салахлинское, Корниловское, Сарайбашское и Биклянское. Установлена корреляция между сорбионными свойствами бентонитовых глин и их составом по отношению к селенит-иону. Было произведено вскрытие образцов для определения содержания  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , поскольку различные формы железа и валентность железа влияют на извлечение селена [2]. Показано, что наилучшее извлечение и удержание Se (IV) показала Биклянская глина с высоким содержанием каолинита (37 %) и монтмориллонита (39 %).

**Литература**

1. He J. et al. Influence of Fe (II) on the Se (IV) sorption under oxic/anoxic conditions using bentonite //Chemosphere. – 2018. – Т. 193. – С. 376-384.
2. Santos S. et al. Selenium contaminated waters: An overview of analytical methods, treatment options and recent advances in sorption methods //Science of the Total Environment. – 2015. – Т. 521. – С. 246-260.



## Установление координации актинил-катионов с полидентантными N,O-донорными лигандами

*Гуторова С.В.*

*Аспирант, 3 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)*

Обращение с отработавшим ядерным топливом – сложная химико-технологическая задача. Масштабно применяемым процессом переработки ОЯТ является PUREX-процесс, выделить и разделить уран и плутоний, который может быть в дальнейшем направлен на получение смешенного уран-плутониевого топлива (МОКС-топлива). Однако, PUREX-процесс имеет ряд недостатков, в связи с чем разрабатываются различные альтернативные подходы для переработки ОЯТ. Понимание особенностей комплексообразования ионов актинидов с выбранными лигандами в растворе необходимо для установления детального механизма экстракции и разработки «идеального» экстрагента. N,O-донорные лиганды на основе фенантролина **L1** и **L2** и пиридина **L3** (Рис. 1) являются перспективными экстрагентами для группового извлечения актинидов из растворов ОЯТ. Ранее было показано, что такие экстрагенты в условиях избытка лиганда над металлом образуют комплексы со стехиометрией 1:1 со структурой ионной пары  $\{[UO_2L(NO_3)]^+(NO_3)^-\}$  и  $ThL(NO_3)_4$ . При этом в условиях избытка металла над лигандом показано, что уранил-катион с тетрадентными лигандами **L1** образует комплексы состава  $\{[UO_2L_1NO_3]^+[UO_2(NO_3)_3]^{-}\}$ . Целью данной работы было установить взаимосвязь «структура экстрагента – структура комплекса с f-элементом – экстракционные свойства» для три- и тетрадентантных лигандов на основе пиридина и фенантролина с U(VI) и Th(IV).



Рис. 1. Структурные формулы изучаемых в работе лигандов на основе фенантролина (**L1**, **L2**) и пиридина (**L3**).

В первую очередь построили изотермы насыщения по U(VI) и Th(IV) для **L2** и **L3** и показали, что только для пары U(VI)-**L2** наблюдается образование комплексов со стехиометрией U:L 2:1 в органической фазе. Th(IV) экстрагируется три- и тетрадентными лигандами по сольватному механизму с образованием комплексов 1:1.

Далее на примере тетрадентанного лиганда **L1** исследовали влияние полярности растворителя на экстракцию макроколичеств U(VI), а также возможность совместной экстракции U(VI) и Th(IV). Показали, что в растворителях разной полярности: октанол, хлороформ, метанитробензотрифторид и нитробензол – образуются комплексы состава  $\{[UO_2L_1NO_3]^+[UO_2(NO_3)_3]^{-}\}$ . Кроме того, показали возможность совместной экстракции U(VI) и Th(IV) с образованием комплексов состава  $\{[UO_2L_1NO_3]^+[Th(NO_3)_5]^{-}\}$ .

Строение комплексных соединений подтверждали совокупностью спектроскопических методов (УФ-видимая спектрофотометрия, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия рентгеновского поглощения, Рамановская спектроскопия) и квантово-химическими расчетами методом теории функционала электронной плотности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ грант No23-73-30006.*



## Разнорадикальные фосфиноксиды как основа экстракционных систем для фракционирования ВАО

Домников К. С.

Аспирант 2-ого год обучения, кафедра радиохимии  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия.  
E-mail: ksdomnikov@outlook.com

В настоящее время ядерная энергетика является одним из наиболее перспективных источников энергии в мире. Однако, в процессе эксплуатации ядерных реакторов образуется отработавшее ядерное топливо (ОЯТ), которое представляет собой с одной стороны серьёзную угрозу окружающей среде с другой стороны источником важных радионуклидов, нашедших свое применение в научных исследованиях, медицине и промышленности.

Одной из важных задач радиохимии является разработка технологии глубокой переработки отработавшего ядерного топлива. Если ОЯТ не будет безопасно захоронено, оно может привести к загрязнению окружающей среды. Кроме того, ОЯТ содержит уран и плутоний, которые могут быть повторно использованы. Отдельной проблемой стоит фракционирование высокоактивных отходов (ВАО) и, частности, выделение Am-241,243 для его последующей трансмутации в реакторах на быстрых нейтронах. Решение этой задачи осложнена наличием в растворе высокоактивных отходов лантаноидов, крайне близким к Am(III) по своим химическим свойствам.

Жидкостная экстракция один из основных методов гидрометаллургической переработки растворов ОЯТ и ВАО. На данный момент исследованы экстрагенты на основе фосфора, в том числе: трибутилфосфат, алкил-фосфиноксиды, фосфорорганические кислоты и их производные. Фосфиноксиды могут быть использованы для фракционирования ВАО при суммарной экстракции An(III) и Ln(III)

Кроме основных экстракционных характеристик – эффективности и селективности – экстракционная система должна удовлетворять ряду прикладных требований и необходимо знать механизм жидкостной экстракции. Так в данной работе были изучены экстракционные системы для приведённых на рисунке 1 лигандов с использованием октана и мета-нитробензотрифторида в качестве растворителей и были получены такие параметры как:

- 1) Межфазное поверхностное натяжение.
- 2) Время расслоения эмульсии.
- 3) Коэффициенты распределения для ряда РЗЭ и Am.
- 4) Сольватные числа для америция и европия
- 5) Спектры поглощения комплексов лигандов с неодимом.
- 6) Спектры ЯМР на фосфоре для комплексов лигандов с лантаном.

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = Octyl            - OЗРО  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = Octyl, R<sub>3</sub> = Hexyl   - O2HPO  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = Hexyl, R<sub>3</sub> = Octyl   - OH2PO  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = Hexyl            - HЗРО  
OЗРО:HЗРО = 1:1                - HOP011

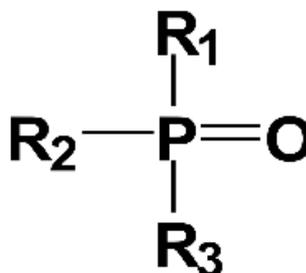


Рис. 1. Разнорадикальные фосфиноксиды исследуемые в данной работе

### Литература

1. Matveev P.I. et al. A first phosphine oxide-based extractant with high Am/Cm selectivity // Dalton Transactions. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 48, № 8. P. 2554–2559.



**Нанесение покрытий металлического технеция-99 методом МОСVD****Дружинин С.М.<sup>1</sup>, Сахоненкова А.П.,<sup>1,2,3</sup> Мирославов А.Е.<sup>1,2,3</sup>,****Тюпина М.Ю.,<sup>1,3</sup> Пятеников В.Ф.<sup>1</sup>***Стажер*<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, Россия**E-mail: [druzhinin.stas2k17@yandex.ru](mailto:druzhinin.stas2k17@yandex.ru)*

Возможность использования технеция-99 для защиты ответственных узлов установок, эксплуатирующихся в морской воде, от биообрастания рассматривалась еще акад. В. И. Спицыным, одним из основоположников химии технеция. Показано, что плотная технециевая фольга не подвергается биологическому обрастанию в морской воде и в то же время обладает высокой коррозионной стойкостью [1].

Одним из наиболее эффективных способов нанесения металлических покрытий является химическое осаждение из газовой фазы. Карбонильные комплексы технеция-99 являются подходящими прекурсорами для нанесения металлических покрытий технеция-99, поскольку имеют высокое давление паров, а побочным продуктом их разложения является угарный газ [2].

В данной работе была испытана методика нанесения металлических покрытий технеция-99 с использованием  $\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5$  в качестве прекурсора. Для этого  $\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5$  был получен по реакции восстановления  $^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5$  с высоким выходом до 76% и охарактеризован методом ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Нанесение покрытий металлического технеция-99 проводили при трех температурных режимах (300°C, 400°C и 500°C). Методом рентгенофазового анализа был подтвержден химический состав нанесенных покрытий. Было показано, что покрытие нанесенное при 300°C является аморфным, а отжиг покрытий при 700°C способствует структурированию покрытия. Также можно наблюдать смещение центров пиков на дифрактограммах при увеличении температуры нанесения, которое может быть объяснено образованием химических связей между атомами технеция-99 покрытия и титана подложки.

Поверхность полученных покрытий была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа. Повышение температуры нанесения способствует равномерности нанесения покрытия. Наиболее пористым является покрытие, нанесенное при 300°C без отжига. Отжиг способствует уменьшению размера агломератов. Агломераты покрытия имеют округлую форму. Только отожженное при 500°C покрытие отличается по структуре от остальных: агломераты имеют звездчатую форму.

Испытание на выщелачивание в 5%-ном растворе NaCl, имитирующем морскую воду показало, что увеличение температуры нанесения покрытия уменьшает процент выщелачивания технеция-99, а отжиг позволяет практически полностью его подавить.

Проведено испытание на биообрастание отожженного покрытия, нанесенного при 300°C. Было показано, что отжиг значительно увеличивает эффективность противодействия биообрастанию технециевых покрытий.

*Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00057, <https://rscf.ru/project/22-13-00057/>*

**Литература**

1. Spitsyn, V.I., Strekalov, P.V., Balakhovskii, O.A., and Mikhailovskii, Yu.N., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1982, vol. 266, no. 4, pp 921–924.
2. Sidorenko G.V., Volatile Technetium Carbonyl Compounds: Vaporisation and Thermal Decomposition, Radiochemistry, 2010, vol. 52, no. 6, pp. 638-652.





## Дозовые нагрузки на открытых территориях и в помещениях Октябрьского района Ростовской области

Дубров Н.И., Бураева Е.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,

Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: [nikita.dubrov@bk.ru](mailto:nikita.dubrov@bk.ru)

Вблизи Новочеркасской ГРЭС расположены три населенных пункта, которые находятся с разных сторон относительно станции. Благодаря этому можно оценить, как влияют её выбросы. Станицы Кривянская и Заплавская-Бессергеновская по большей части состоят из домов коттеджного и дачного типа. Посёлок Донской полностью состоит из домов, построенных из кирпича или железобетонных панелей. Отопление в домах централизованное или от индивидуальных газовых котлов. Большинство дорог поселений имеют асфальтовое покрытие.

Гамма-фон измерялся методом пешеходной гамма-съёмки с использованием стандартных методик дозиметрического контроля и дозиметров-радиометров. Удельная активность радионуклидов в почвах определялась гамма-спектрометрическим методом. Объёмная активность радона измерялась методом пассивной сорбции [1-2].

Используя данные, полученные в ходе исследований, можно рассчитать дозовые нагрузки от различных источников, оценив общую дозовую нагрузку исследуемого региона. Средние годовые эффективные дозы от всех исследуемых источников на открытых территориях и в помещениях Октябрьского района представлены на 1 таблице:

Таблица 1. Годовая эффективная доза на открытых территориях и в помещениях Октябрьского района

Доза, мЗв/г	Открытые территории	Помещения
$H_{\gamma}$	0,17	0,90
$H_{NR}$	0,06	-//-
$H_{Cs}$	0,01	-//-
$H_{Rn}$	-//-	0,04
$\Sigma$	0,24	0,94

Где  $H_{\gamma}$  – Годовая эффективная доза гамма-излучения;  $H_{NR}$  – Годовая эффективная доза естественных радионуклидов;  $H_{Cs}$  – Годовая эффективная доза искусственных радионуклидов;  $H_{Rn}$  – Годовая эффективная доза 222Rn в помещениях;  $\Sigma$  – Годовая эффективная доза на открытых территориях и в помещениях.

Полученные в данной работе результаты оценки дозовых нагрузок на население Октябрьского района Ростовской области, показывают, что все значения не превышают Нормы радиационной безопасности Российской Федерации (НРБ-99/2009). Они обуславливаются инфраструктурой, крупными предприятиями, сельским хозяйством. [3-4].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № 0852-2020-0032) / (БА30110/20-3-07ИФ).

### Литература

1. МВК 2.2.3(50)-11 Методика дозиметрического контроля территории на участках застройки // РнД: типография ЮФУ. 2011. 15с.
2. МВК 5.6(38)-11 Методика дозиметрического контроля объектов, содержащих ЕРН // Ростов-на-Дону: типография ЮФУ, 2011. – 13с.
3. СанПиН 2.6.1.2523-09 Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009) // Министерство юстиции Российской Федерации. 2009.
4. СанПиН 2.6.1.2612-10 Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010) // Министерство юстиции Российской Федерации. 2010.





**Получение изотопов элементов IV-VII периодов на ускорителях электронов для ядерной медицины: сравнение экспериментальных данных и перспективы метода  
Екатова Т.Ю.**

*М.н.с. лаборатории радиохимии*

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

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

На сегодняшний день радионуклиды медицинского назначения, как правило, получают при использовании ядерных реакторов и циклотронов. Нарботка этих радионуклидов обоими способами сопряжена с рядом проблем, в первую очередь – проблемой обращения с радиоактивными отходами (РАО), образующимися при эксплуатации реакторов. Кроме того, отмечен тренд на снижение количества исследовательских реакторов в мире ввиду вывода из эксплуатации наиболее старых из них. При этом в последние годы всё активнее исследуется получение изотопов медицинского назначения с использованием ускорителей электронов, которые могут быть размещены вблизи медицинских учреждений, а при их функционировании не образуются РАО. Таким образом, использование ускорителей электронов рассматривается как конкурентная альтернатива применению реакторов и циклотронов в задачах получения короткоживущих изотопов для ядерной медицины. На сегодняшний день показано, что радионуклиды для ПЭТ -  $^{11}\text{C}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{18}\text{F}$  - возможно производить на компактных ускорителях в достаточных для диагностики количествах. В то же время производство многих других изотопов активно исследуется.

Известно, что выходы целевых изотопов при их получении на ускорителях электронов зависят от большого количества параметров, в том числе состава, плотности и геометрии мишени, энергии электронов, толщины и материала конвертера, расположения конвертера и мишени в пространстве, силы тока и др. При этом экспериментально измеренные выходы ядерных реакций, как правило, отличаются от теоретических, что осложняет оценку выходов. По этим причинам экспериментальные данные по получению одного и того же изотопа представляют ценность.

В работе рассмотрены и обобщены известные из литературы результаты исследований, в том числе наших работ, по получению изотопов медицинского назначения элементов IV-VII периодов с использованием ускорителей электронов. Данные нормированы с учётом условий облучения и представлены для сравнения в одних и тех же единицах, что позволяет сопоставить полученные в разных условиях значения выходов и оценить перспективность производства конкретного изотопа на ускорителе электронов. Систематизированы данные о производстве  $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Sc}$ ,  $^{55}\text{Co}$ ,  $^{67}\text{Cu}$ ,  $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ,  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{105}\text{Rh}$ ,  $^{111}\text{In}$ ,  $^{156}\text{Tb}$ ,  $^{161}\text{Tb}$ ,  $^{177}\text{Lu}$ ,  $^{188}\text{Re}$ ,  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{199}\text{Au}$ ,  $^{225}\text{Ac}$ ; выходы соответствующих ядерных реакций сопоставлены с выходами реакций при получении тех же изотопов с использованием реакторов и циклотронов. Определены изотопы, производство которых является перспективным и коммерчески обоснованным для регулярного применения в ядерной медицине, а также отмечены те, получение которых с использованием ускорителей электронов в большей степени подходит для доклинических исследований или лабораторных опытов.

*Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН.*



## Особенности состава и распределения радиоактивности внутри семипалатинской остеклованной частицы

**Зубкова В.В.**

*Студентка, 2 курс специалитета*

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [vladislava.zubkova@chemistry.msu.ru](mailto:vladislava.zubkova@chemistry.msu.ru)*

Исследование материалов, образовавшихся в результате ядерных испытаний, даёт уникальную информацию о поведении веществ в экстремальных термодинамических условиях. Приповерхностные ядерные испытания вызвали множественные преобразования затронутых почв. Исследование всех возможных типов радиоактивных частиц, образовавшихся в ходе ядерных испытаний на Семипалатинском испытательном полигоне, предоставляет собрать уникальную базу данных об их поведении при интенсивной температурной вспышке. Целью данной работы является анализ проб почв и остеклованных частиц Семипалатинского испытательного полигона с целью выявления особенностей их фазового состава и его связи с накопленной радиоактивностью [1].

В ходе работы было проведено определение пространственного распределения радиоактивности в почвах площадки П1 «Опытного поля» с использованием метода цифровой радиографии. Для этого была проведена градуировка метода цифровой радиографии по времени экспозиции и активности стандартных образцов различных радионуклидов. Была определена доля радиоактивности, заключённой в «горячих» микрочастицах, по сравнению с радиоактивностью пробы в каждом образце почв методом цифровой радиографии. Была определена связь пространственного распределения радиоактивности внутри остеклованной макро-частицы Семипалатинского испытательного полигона (рис.1 А, Б) с элементным и фазовым составом остеклованных частиц методами растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (рис.1 В) и спектроскопии комбинационного рассеяния.

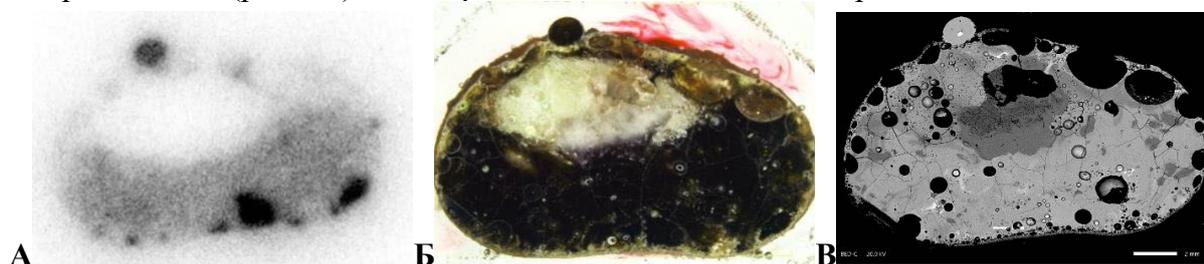


Рис. 1. А Радиографическое изображение, Б Оптическое изображение, В РЭМ-изображение

В результате исследования было определено, что участок в середине частицы состоит из кварца и кварцевого стекла. Этот же участок содержит в себе наименьшую радиоактивность. Присутствуют участки с повышенной активностью в нижней части частицы, при этом их фазовый состав не отличается от состава всего тела частицы – полевошпатовое стекло.

### Литература

1. Vlasova I.E. et al. Nuclear Melt Glass from Experimental Field, Semipalatinsk Test Site // Energies (Basel). 2022. Vol. 15, № 23.



## Закономерности сорбции U(VI) на глинистых минералах в условиях глубинного захоронения радиоактивных отходов

**Кадакина А.В.**

*Студентка, 2 курс магистратуры*

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

*факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [alyonakad50@gmail.com](mailto:alyonakad50@gmail.com)*

Актуальной проблемой ядерной энергетики является безопасное обращение с радиоактивными отходами (РАО). Наибольшую опасность представляют высокоактивные отходы (ВАО), поскольку они содержат долгоживущие радионуклиды, распад которых может происходить с высоким тепловыделением. Для надежной изоляции ВАО разработана концепция глубинного захоронения, включающая создание многобарьерных защитных систем. Одним из перспективных материалов для таких барьеров считаются природные глины благодаря их высоким сорбционным и противомиграционным свойствам. U(VI) — распространенный высокомолекулярный компонент РАО, при нейтральных и щелочных рН склонный к комплексообразованию с карбонат-анионами, повсеместно присутствующими в природных водах. Для выбора оптимального барьерного материала необходимо исследование механизмов взаимодействия компонентов РАО, в частности U(VI), в широком диапазоне условий. Целью работы является установление закономерностей сорбции U(VI) на глинах-кандидатах компонентов инженерных барьеров в разрабатываемом пункте глубинного захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве.

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> в широком диапазоне условий: рН, состава раствора (присутствие ионов Ca<sup>2+</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), температуры (25–75 °С). Исследование кинетики связывания показало, что сорбция U(VI) на всех исследуемых глинах достигает равновесия в течение 10 дней и не меняется со временем. Из рН-зависимостей сорбции U(VI) следует, что сорбция протекает преимущественно по механизму комплексообразования на поверхности. Уменьшение сорбции U(VI) при рН > 7 коррелирует с образованием устойчивых карбонатных комплексов уранила в растворе, а также тройных комплексов Ca-UO<sub>2</sub>-CO<sub>3</sub>, что было подтверждено экспериментально в присутствии катионов Ca<sup>2+</sup>. Более высокие значения сорбции при рН > 8 на глине Кантатского месторождения могут быть обусловлены содержанием анатаза (TiO<sub>2</sub>). Для установления влияния присутствия минеральной примеси на сорбцию U(VI) были проведены дополнительные исследования с анатазом.

Влияние повышения температуры на сорбцию U(VI) на исследованных глинах подчиняется схожим закономерностям. При рН < 7 сорбция U(VI) практически не зависит от температуры. Увеличение сорбции U(VI) с ростом температуры при рН > 7 обусловлено эндотермичностью сорбции, а также экзотермичностью процессов растворения CO<sub>2</sub> и образования карбонатных комплексов UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> и тройных комплексов Ca-UO<sub>2</sub>-CO<sub>3</sub>. Выявлено, что при температурах 25 и 75 °С повышение рН до 9 и присутствие карбонат-анионов приводит к существенной десорбции U(VI), однако доля оставшегося сорбированным U(VI) при 75 °С выше.

В работе были получены изотермы сорбции U(VI) на глинах месторождений Таганское и 10-й Хутор. Термодинамическое моделирование сорбции U(VI) указывает на то, что связывание с глиной месторождения 10-й Хутор может происходить с образованием тройных комплексов на поверхности.

*Работа выполнена в рамках договора №56-НИР-ВНБ-2022-23.*





## Синергетная экстракция редкоземельных элементов N,O-гибридными лигандами с гидрофобными катионами

Казанина Д.А.

Инженер 2 категории

Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия

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

Химия экстракции лантанидов и их отделения от актинидов активно изучается для решения задач экстракционной переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Известно, что добавление гидрофобного аниона в экстракционную систему с нейтральным би- или поли-дентатным лигандом, как правило, приводит к повышению коэффициентов распределения металлов (наблюдается положительный синергетный эффект). В качестве нейтральных лигандов ранее были предложены карбамоилфосфиноксиды, а также диамиды кислот (малоновой, дигликолевой, пиридиндикарбоновой и др.). В качестве гидрофобного аниона — хлорированный дикарболлид кобальта (ХДК), фосфорорганические кислоты и сульфокислоты. Выявлено, что величина синергетного эффекта может достигать нескольких порядков.

Многообещающими на сегодняшний день экстрагентами для выделения актинидов из растворов цикла переработки ОЯТ являются N,O-гибридные донорные лиганды (диамиды гетероциклических дикислот-2,6-пиридиндикарбоновой, 2,2',6,6'-дипиридилдикарбоновой, 1,10-фентантролин-2,9-дикарбоновой), которые сейчас активно изучаются [1]. Установлено, что диамиды пиридиндикарбоновой кислоты и дипиридилдикарбоновой кислоты проявляют значительный синергетный эффект в смеси с ХДК [2]. Известно также, что ди-(2-этилгексиловый эфир) сульфоянтарной кислоты (Aerosol OT, AOT) резко увеличивает коэффициенты распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) при экстракции тетраоктилдиамидом дигликолевой кислоты [3] и карбамоилфосфиноксидами [4].

В настоящей работе показана зависимость синергетного эффекта от строения лиганда, соотношения лиганд:AOT, кислотности водной фазы. Так, при экстракции 0.1 М диэтилдитолилдиамидом 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты + 0.01 М AOT в Ф-3 из 0.1 М HNO<sub>3</sub> коэффициенты распределения европия равны 100, из 3 М HNO<sub>3</sub> – 9.5. Увеличение коэффициента распределения с применением AOT для 0.1 М HNO<sub>3</sub> более трех порядков, а для 3 М HNO<sub>3</sub> – всего в 10 раз. Аналогичная зависимость наблюдается для метилового эфира 6-(N-(4-толил)-N-этилкарбамоил)-пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (TECDA). Это соединение практически не экстрагирует РЗЭ из HNO<sub>3</sub> (коэффициенты распределения менее 0.01), тогда как для смеси 0.1 М TECDA + 0.01 М AOT в Ф-3 из 0.1 М, 1 М и 3 М HNO<sub>3</sub> коэффициенты распределения европия составляют 44, 4 и 0.3, соответственно. Также в работе приведены данные по экстракции РЗЭ смесями N,O-гибридных лигандов с AOT и изучено его влияние на их разделение.

### Литература

1. 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).
2. Alyapyshev M., Babain V., Borisova N., Eliseev I., Kirsanov D., Kostin A., Legin A., Reshetova M., Smirnova Z. 2,2'-Dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid diamides: Synthesis, complexation and extraction properties // *Polyhedron*. 2010. Vol. 29. P. 1998-2005.
3. Nakase M., Sasaki Y., Takeshita K. Synergistic Extraction of Lanthanides in a Liquid-Liquid Countercurrent Centrifugal Extractor // *Separation Science and Technology*. 2014. Vol. 49. P.P. 2478-2484.
4. Naganawa H., Suzuki H., Tachimori S. Cooperative effect of carbamoylmethylene phosphine oxide on the extraction of lanthanides(III) to water-in-oil microemulsion from concentrated nitric acid medium // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. Vol. 2. P.P. 3247-3253.





## Адсорбция N-лаурилсаркозината натрия на активированных углях из молодого бамбука

**Кангина О.А., Кriuлина В.Д.**

*Аспирант, 2 год обучения*

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

*E-mail: [kangina1998@mail.ru](mailto:kangina1998@mail.ru)*

Активированный уголь (АУ) - эффективный и недорогой сорбент, широко используется в промышленности для очистки воды от тяжелых металлов и органических веществ. Биоразлагаемые анионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), как известно, входят в состав моющих и бытовых средств. Сложность в исследовании их адсорбции - отсутствие прямого метода определения концентрации веществ. Таким образом, актуальностью и целью данной работы является изучение адсорбции меченных анионных ПАВ на активированных углях из бамбука.

На примере N-лаурилсаркозината натрия рассмотрен процесс адсорбции на активированных углях из молодого бамбука. Поверхность АУ дополнительно была модифицирована сульфатом ацетата целюлозы (САЦ) [1]. В работе использовались меченные тритием N-лаурилсаркозинат натрия и САЦ, полученные методом термической активации трития [2]. Все образцы углей были охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Эксперимент по адсорбции был проведен в трех повторностях. Построенная зависимость адсорбции от концентрации анионного ПАВ на активированных углях схожа и необратима. Для описания изотермы было использовано уравнение Ленгмюра. Определено, что максимальная адсорбция достигает 1,7 ммоль/г при концентрации анионного ПАВ 20 мкмоль/мл и выходит на плато. Наблюдаемая десорбция полимера находится в диапазоне от 1 до 8%.

Для изучения равновесия в процессе была построена кинетическая зависимость адсорбции от концентрации N-лаурилсаркозината натрия. Эксперимент проводили в течении 10 дней. Установлено, что равновесие достигается на четвертый день, остальные результаты находятся в пределе погрешности.

Изучена адсорбция на модифицированном САЦ активированном угле. Эксперимент также проводили в течении 10 дней со снятием контрольных точек. Предварительное нанесение САЦ показало, что максимальное значение адсорбции увеличивалось со временем и достигло 1,7 ммоль/г при 29 мкмоль/мл. Таким образом, можно предположить, что модифицирование не влияет на процесс адсорбции.

### Литература

1. Савицкая Т.А., Невар Т.Н., Цыганкова Н.Г., *et al.* Сорбенты на основе активированного угля и гидролизного лигнина: структура, свойства, применение // Свиридовские чтения / ed. Ивашкевич О.А. Минск: БГУ, 2015. Р. 132–143.
2. Бадун Г.А., Чернышева М.Г. Метод термической активации трития. Особенности применения, современные достижения и дальнейшие перспективы развития // Радиохимия. 2023. V. 65. № 2. Р. 158–171.





## Сорбция циркония на кварце и бентоните

*Киселева С.С.*

*Студентка, 6 курс специалитета*

*МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*e-mail: [sophiekiselyova@ya.ru](mailto:sophiekiselyova@ya.ru)*

Благодаря высокой эффективности, надёжности и относительной экологической безопасности атомная отрасль обладает существенными преимуществами при получении электроэнергии в современном мире и продолжает развиваться. Одной из важных задач производства энергии из ядерного топлива является обращение с радиоактивными отходами, в том числе с материалами, содержащими долгоживущий изотоп циркония  $^{93}\text{Zr}$  с периодом полураспада 1,61 миллиона лет. Цирконий-93 образуется в значительных количествах как при делении ядер урана и плутония, так и в результате нейтронной активации широко применяемых конструкционных материалов, делая их непригодными для дальнейшего использования на атомных электростанциях. Вопрос оценки безопасности при захоронении циркония-93 до сих пор остаётся не до конца решённым, поскольку его миграционное поведение на сегодняшний день изучено недостаточно.

В случае выхода радионуклидов из материала матрицы при проникновении подземных вод внутрь хранилища одним из основных процессов, препятствующих их миграции, выступает сорбция на минералах. Данное исследование посвящено изучению сорбции циркония из водных растворов на кварце – одном из основных компонентов природной среды – и бентонитовой глине, используемой в качестве барьерного материала при захоронении радиоактивных отходов. Сорбционное поведение циркония исследовано в диапазоне значений pH от 0 до 14. Необходимое значение pH устанавливали добавлением хлорной кислоты или гидроксида натрия. Начальная концентрация циркония(IV) составляла  $10^{-7}$  моль/л. Концентрации циркония и фоновых элементов среды в растворах измерялись методом ICP-MS. Сорбция циркония на кварце составляет практически 100% на интервале pH от 1 до 12 и падает до нуля в сильноокислой области. Значения сорбции на бентоните ниже, достигают максимума при pH от 2 до 4. Константа сорбции циркония на кварце получена на основе расчётов полной энергии Гиббса составляющих с учётом энергии сольватации и избыточного заряда поверхности. Коэффициенты активности рассчитаны в рамках теории специфического взаимодействия ионов (SIT). Данные по сорбции циркония на кварце, полученные экспериментальными и расчётными методами DFT, сопоставлены и связаны в единую математическую модель. Константа сорбции на бентоните оценена на основе экспериментальных данных.

Результаты работы могут быть применены для решения практических задач, связанных с обоснованием безопасности хранилищ радиоактивных отходов, и для дальнейших исследований поведения циркония в окружающей среде.



## Влияние хлорированного дикарболлида кобальта на экстракционное разделение An(III) и Ln(III) N,O-донорными лигандами Койфман М.И., Герасимов М.А., Евсюнина М.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

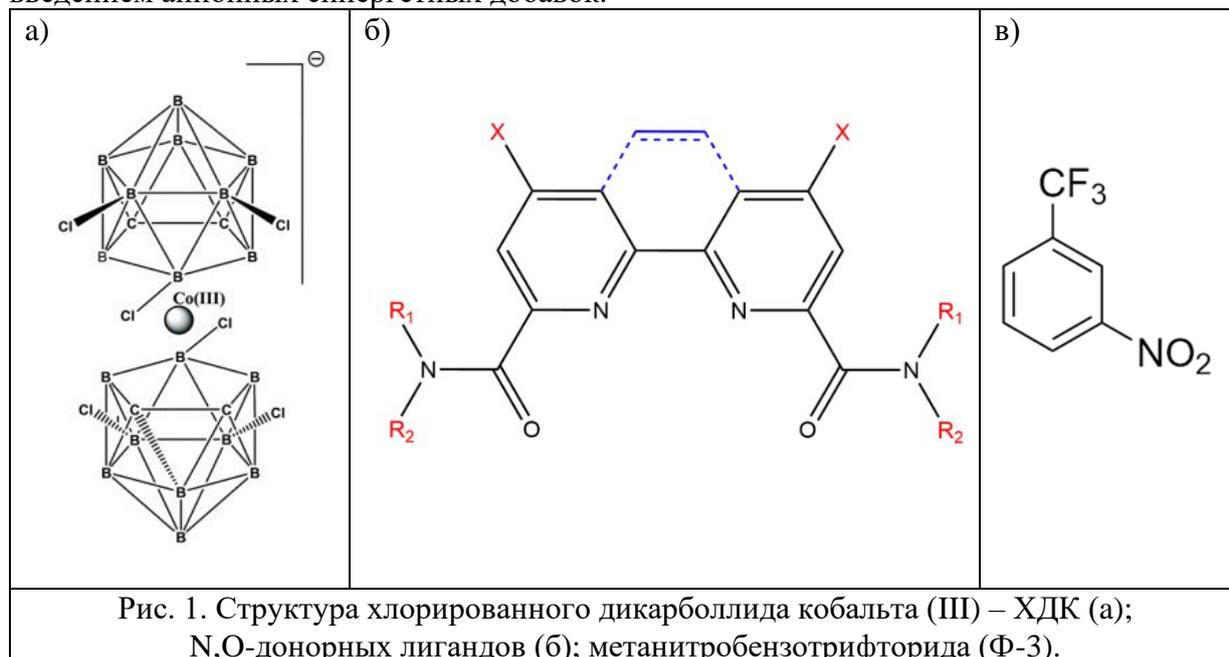
E-mail: [koifman2014@yandex.ru](mailto:koifman2014@yandex.ru)

Одна из главных проблем современной радиохимии – обращение с высокоактивными отходами (BAO), 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.

Наиболее подходящим методом для решения данной задачи в химической технологии является жидкостная экстракция. В настоящее время одним из основных направлений исследований в этой области является разработка высокоселективных лигандов. Однако, из-за большого количества требований, предъявляемых к ним, поиск подходящего экстрагента продолжается.

На данный момент перспективными являются экстракционные системы на основе N,O-донорных лигандов. Катионы актинидов мягче катионов лантаноидов по Пирсону, поэтому атомы азота в лиганде предпочтительнее атомам кислорода как доноры, однако большая часть исследованных N-лигандов неустойчива в кислой среде.

Кроме того, интерес представляет улучшение экстракционных параметров системы введением анионных синергетных добавок.



В данной работе было исследовано влияние гидрофобных анионов (на примере ХДК) на экстракционные и комплексообразовательные свойства тетраденатных N,O-донорных лигандов в экстракционных системах для разделения трехвалентных *f*-элементов (Рис.1). В качестве экстрагентов использовались диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты. Органический растворитель – метанитробензотрифторид (Ф-3). Особое внимание было уделено изучению форм нахождения минорных актинидов и лантаноидов в исследуемых системах.

**Карбонил-дикетонаты технеция (I)****Кочергина А.Р.<sup>1,2,3</sup>, Мирославов А.Е.<sup>1,2,3</sup>, Сидоренко Г.В.<sup>1</sup>, Гуржий В.В.<sup>2</sup>,  
Сахоненкова А.П.<sup>1,2,3</sup>, Тюпина М.Ю.<sup>1,2,3</sup>***Инженер 1 категории*<sup>1</sup>*Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия*<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*<sup>3</sup>*Озерский технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ, Озерск, Россия**E-mail: [kocherginaar@khlopin.ru](mailto:kocherginaar@khlopin.ru)*

В последнее время система дикетонат-фосфин активно изучается для введения технециевой метки с органическую молекулу [1, 2]. Наиболее распространенными для этой цели системами являются асас- $\text{PPh}_3$ , асас- $\text{PPh}_2\text{Cu}$ , асас- $\text{PCu}_2$ , hfa- $\text{PPh}_3$ . Наши предварительные исследования показали, что в данных системах могут образовываться побочные продукты, в частности, дикарбонильные комплексы.

Целью работы является выяснить, в какой степени образование дикарбонильных комплексов зависит от донорных свойств дикетонатного лиганда. Для этого были изучены системы: асас- $\text{PPh}_3$ , асас- $\text{Py}$ , асас- $\text{Imd}$ , hfa- $\text{PPh}_3$ , hfa- $\text{Py}$ , hfa- $\text{Imd}$ . В качестве сильнодонорного дикетонатного лиганда выступает ацетилацетон (асас), слабодонорного – гексафторацетилацетон (hfa).

Установлено, что в системе асас- $\text{PPh}_3$  наблюдается образование смеси дикарбонильного и [2+1] комплексов даже при эквимольном соотношении компонентов. Когда же вместо ацетилацетона используем гексафторацетилацетон, наблюдаем образование [2+1] комплекса. При переходе к медицинскому технецию, в случае использования монодентатного лиганда с ярко выраженными  $\pi$ -акцепторными свойствами, ожидается образование смеси продуктов, что недопустимо для медицинского применения (Рис.1).

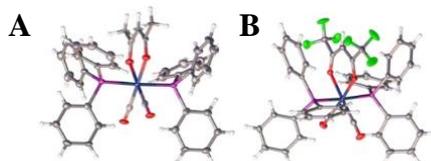


Рис. 1. Структура кристалла **A**  $\text{Tc}(\text{CO})_2(\text{асас})(\text{PPh}_3)_2$ ; **B**  $\text{Tc}(\text{CO})_2(\text{hfa})(\text{PPh}_3)_2$

Если заменить монодентатный лиганд на лиганд со слабовыраженными  $\pi$ -акцепторными свойствами либо чистыми  $\delta$ -донорными свойствами ( $\text{Py}$ ,  $\text{Imd}$ ), то образование дикарбонильных комплексов технеция не наблюдается (Рис.2).

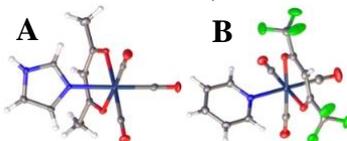


Рис. 2. Структура кристалла **A**  $\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{асас})(\text{Imd})$ ; **B**  $\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{hfa})(\text{Py})$

Таким образом, при изучении дикетонатных лигандов в рамках [2+1] подхода для введения технециевой метки в виде трикарбонильного фрагмента в органическую молекулу в качестве монодентатного необходимо использовать лиганды со слабовыраженными  $\pi$ -акцепторными свойствами либо чистыми  $\delta$ -донорными свойствами.

*Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00057.*

**Литература**

1. Manicum, A.-L., Alexander, O., Schutte-Smith, M. // Journal of Molecular Structure. 2020. 127953.
2. Triantis, C., Tsotakos. // Inorganic Chemistry. 2013. Vol. 52(22). P. 12995–13003.

**«2+1Б» трикарбонильные комплексы технеция-99m и рения с N,N'-бидентатными лигандами и метил-2-(додецилтио)-6-изоцианогексаноатом****Кузьмин В.В.,<sup>1</sup> Мирославов А.Е.,<sup>1,2,3</sup> Тюпина М.Ю.,<sup>1,3</sup>****Сахоненкова А.П.,<sup>1,2,3</sup> Хохлов М.Л.<sup>1</sup>***Стажер*<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, Россия**E-mail: [semirazz@yandex.ru](mailto:semirazz@yandex.ru)*

В настоящее время для ОФЭКТ диагностики миокарда при изучении метаболизма используют препараты, меченые изотопом йода-123 [1]. Замена дорогостоящего йода-123 на более доступный технеций-99m является актуальной задачей, но, к сожалению, таких препаратов в клинической практике не существует.

Для создания таких препаратов предполагается использовать кислоты, которые содержат радионуклидную метку. Оптимальным выбором для кислот являются линейные, содержащие гетероатом (например, серы), и содержащие углеводородный радикал в β-положении. В процессе работы была рассмотрена возможность введения метки технеция-99m с N,N'-бидентатными лигандами в молекулу метилового эфира 2-(додецилтио)-6-изоцианогексанановой кислоты.

Для введения технеция-99m был использован «2+1Б», в качестве бидентатных лигандов выступали 2,2'-бипиридин и 1,10-фенантролин, а монодентатным лигандом - метиловый эфир 2-(додецилтио)-6-изоцианогексанановой кислоты.

Исходным продуктом являлся пентакарбонилхлорид рения  $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$  для синтеза реперных комплексов с рением. Были синтезированы комплексы вида  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOMe})\text{SC}_{10}\text{H}_{25}]\text{ClO}_4$ , где  $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{bipy}$  или  $\text{phen}$ . Полученные ИК спектры показали, что полоса изоцианидной группы при  $2214.1 \text{ см}^{-1}$  сдвинута относительно полосы свободного лиганда в высокочастотную область на  $65.5 \text{ см}^{-1}$ , что однозначно указывает на координацию группы к металлу.

Аналогично были получены комплексы технеция вида  $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOMe})\text{SC}_{10}\text{H}_{25}]^+$ , где  $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{bipy}$  или  $\text{phen}$ . Радиохроматографический анализ бипиридинного и фенантролинового комплексов показал, что их РХЧ составила 84.8 и 94.4%, соответственно. Определена липофильность этих комплексов с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином: значения составили  $0,724 \pm 0,023$  и  $0,749 \pm 0,022$ , соответственно, что позволяет нам отнести данные комплексы к умеренно липофильным.

Таким образом, впервые получены «2+1Б» трикарбонильные комплексы вида  $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOMe})\text{SC}_{10}\text{H}_{25}]\text{ClO}_4$ , где  $\text{N}^{\wedge}\text{N} = 2,2'$ -бипиридин ( $\text{bipy}$ ) или 1,10-фенантролин ( $\text{phen}$ ),  $\text{M} = \text{}^{99\text{m}}\text{Tc}, \text{Re}$ . Комплексы рения выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии и ИК спектроскопии. Образование комплексов технеция-99m подтверждено с помощью ВЭЖХ. Измерена липофильность технециевых комплексов.

*Выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-13-00057.*

**Литература**

1. Uehara T. et al. Technetium-99m-Labeled Long Chain Fatty Acid Analogues Metabolized by β-Oxidation in the Heart // J. Med. Chem. 2007. Vol. 50, № 3. P. 543–549.





## Синтез и исследование свойств фосфатов церия (IV)

Листова А. Л., Кузенкова А. С.

Студент, 2 курс специалитета

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

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

Разработка надежных методов захоронения радиоактивных отходов (РАО) и реабилитации загрязненных территорий является одной из ключевых задач атомной индустрии. В условиях окружающей среды возможно образование малорастворимых соединений фосфатов актинидов, которые могут во многом определять пути миграции радионуклидов. На данный момент в литературе практически отсутствует информация о возможных механизмах образования и структурах фосфатов радиотоксичного плутония. Ввиду близости ионных радиусов лантанид  $Ce(IV)$  является главным нерадиоактивным аналогом  $Pu(IV)$ . Кроме того, для церия характерно существование в степенях окисления +3 и +4, что напоминает поведение плутония в восстановительных средах, характерных для глубинных захоронений РАО. Исследования, посвященные экологической судьбе  $CeO_2$ , указывают на возможность взаимодействия растворимых фосфатов с диоксидом церия и их влияние на химические и физические свойства наночастиц. Целью данной работы стало исследование механизма образования, структуры и свойств продуктов переформирования наночастиц диоксида церия в фосфатных буферных растворах различного состава.

Наночастицы  $CeO_2$  размером 2 нм были подвергнуты гидротермальной (ГТ) обработке в 1М натрий-, калий- и аммоний-фосфатных буферных растворах при  $pH \sim 5$  и  $pH \sim 8$  и  $T=150-200^\circ C$ . Продукты ГТ синтеза были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМВР) и спектроскопии рентгеновского поглощения вблизи  $L_3$  края  $Ce$  (XANES).

После ГТ обработки наночастиц  $CeO_2$  во всех изученных условиях произошло образование новой фазы фосфата  $Ce$ . По данным XANES во всех продуктах переформирования церий преимущественно остается в четырехвалентной форме. Дифракционные картины твердых фаз, образовавшихся в аммоний-фосфатных буферах при  $pH=4,6$  и  $7,3$  совпадают с известной в литературе структурой  $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$  с пространственной группой *Imma* [1]. При переформировании  $CeO_2$  в калий-фосфатных буферах при различных значениях  $pH$  образовались двухфазные образцы, при этом доминирующая фаза изоструктурна  $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$ .

При переформировании  $CeO_2$  в натрий-фосфатных буферах независимо от температуры синтеза при разных значениях  $pH$  образуются две различные фазы, отличные от  $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$ . Положение и интенсивность дифракционных максимумов образца, полученного при  $pH=7,7$ , близки к фазе  $Na_{1.97}Ce_{1.03}(PO_4)_2 \cdot xH_2O$  [2]. Морфология продуктов переформирования при  $pH=4,4$  представляет собой пластинчатые частицы, состоящие из наностержней длиной от 0,2 до 0,6 мкм, а при  $pH=7,7$  – усеченные гексагональные бипирамиды длиной от 0,2 до 4 мкм. Для изучения механизмов образования фаз фосфатов церия из диоксида и расчета произведения растворимости были проведены эксперименты по растворению смешанных  $Na-Ce$  и  $K-Ce$ . Образцы были помещены в 0.01М растворы  $NaClO_4$  и  $KClO_4$  с  $pH \sim 2-4$ . Концентрация церия и фосфора в растворе над осадком определялась методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в зависимости от значения  $pH$  и времени растворения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №22-73-10056.

### Литература

1. Salvado M.F., et al. Crystal Structure of a Cerium(IV) Bis(phosphate) Derivative // Am. Ch. Soc. 2007. Vol. 129(36):10970-1.
2. Baranchikov A.E., et al. Sodium cerium phosphate,  $(Na,Ce)_2Ce(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ , with mixed cerium oxidation states. in press.





## Тестирование отечественного катионита ТОКЕМ-308

Лобаненко В.В., Гончарова Г.В., Ротманов К.В.

Младший научный сотрудник

АО «ГНЦ НИИАР», Димитровград, Россия

E-mail: [orip-niiar.ru](mailto:orip-niiar.ru)

Ионообменные смолы находят применение при разделении смесей ионов, в процессах очистки растворов, концентрировании микроэлементов. Сильнокислые сульфокатиониты стирол-дивинилбензольного типа широко используются в химической практике (Dowex 50W-X8, Bio-Rad® AG 50W-X8, КУ-2 и другие аналоги) [1]. Отечественные смолы ТОКЕМ также производят сульфокатиониты. Целью данной работы является проверка параметров катионита ТОКЕМ-308 и их сравнение с катионитом Bio-Rad® AG 50W-X8 (100-200 mesh).

Для определения размера гранул проводился анализ частиц на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Phenom XL. Анализ проводился на увеличении  $\times 390$ , в расчеты размеров не брались краевые частицы. Результат анализа представлен на рисунке 1.

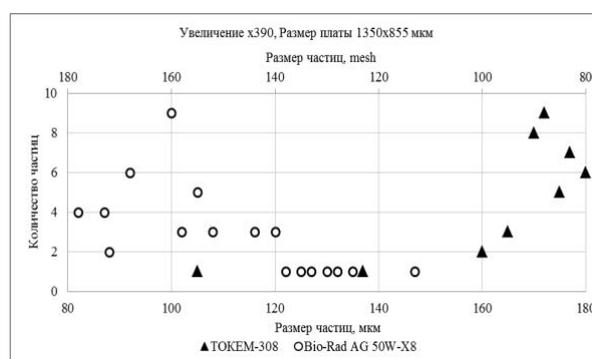


Рис. 1 Результат анализа размера частиц увеличение  $\times 390$

При определении динамической объемной емкости (ДОЕ) и полной динамической объемной емкости (ПДОЕ) использовался раствор, с концентрацией Lu 0.25 мэкв/мл и индикаторные количества  $^{177}\text{Lu}$ . Раствор пропускали через колонку с объемом сорбента 1 см<sup>3</sup> со скоростью 1 мл/см<sup>2</sup>·мин. На рисунке 2 показано количество поглощенных смолой ионов  $^{177}\text{Lu}$ . Расчетные значения емкости смол указаны в таблице 1.

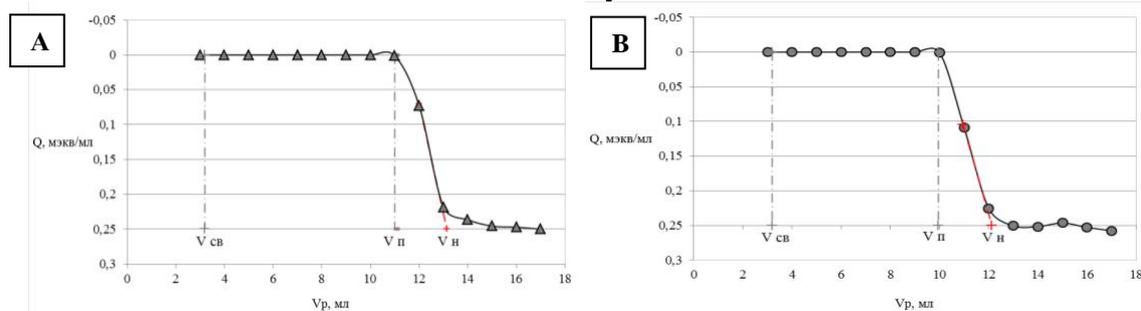


Рис. 2 Количество поглощенных ионов  $^{177}\text{Lu}$  **А** на смоле ТОКЕМ-308 **В** на смоле Bio-Rad® AG 50W-X8

Таблица 1. Результат расчетных значений емкости смол

мэкв/мл	ТОКЕМ-308	Bio-Rad® AG 50W-X8
ДОЕ	1.953	1.690
ПДОЕ	2.490	2.240

Сравнительное исследование смол ТОКЕМ-308 (производство г. Кемерово) и Bio-Rad® AG 50W-X8 (производство США), в заявленных условиях, показало сопоставимость их объемных характеристик ДОЕ и ПДОЕ.

### Литература

1. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии: В 2-х частях. Пер. с англ. –М.: Мир, 1985.





## Параметры поглощения технеция в системе донный осадок – вода морских и пресных экосистем

Логутенкова Е.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: [logutenkova.liza@list.ru](mailto:logutenkova.liza@list.ru)

Технеций-99 – техногенный радионуклид, который является одним из основных продуктов деления урана-235 и при попадании в окружающую среду в результате аварий или сливов жидких радиоактивных отходов может представлять угрозу вследствие длительного периода полураспада ( $2,11 \cdot 10^5$  лет). Поведение технеция в окружающей среде зависит от множества факторов, в частности от его степени окисления, а также от внешних условий среды, таких как pH и Eh. Для оценки возможной миграции технеция в морских и пресных водоемах и его воздействия на объекты окружающей среды необходимо понимать сорбционное поведение и поглощение технеция водными растениями. Работ, посвящённых сорбции технеция на реальных донных осадках, которые представляют собой сложные с точки зрения элементного и фазового состава системы, проводилось крайне мало. Также в литературе представлено мало работ, посвящённых поглощению технеция пресноводными растениями.

В качестве объектов исследования выбраны донные осадки и вода Японского моря и озера Ханка, коммерчески доступный сапропель, а также пресноводное растение вида *Ceratophyllum demersum*. Морские и озёрные донные осадки охарактеризованы методами рентгеноструктурного (Advance D8, Bruker) и рентгенофлуоресцентного (Shimadzu EDX-800HS) анализа, состав морской и пресной воды установлен методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, Agilent 8800).

Проведены кинетические эксперименты сорбции технеция в системе «донный осадок – вода» в аэробных и анаэробных условиях, а так же в присутствии восстановителя ( $\text{SnCl}_2$ ) при значениях pH 6-8 и 10-11. Показано, что Tc (VII) в форме пертехнетат-аниона не проявляет сорбции ни в аэробных, ни в анаэробных условиях. Tc (IV) в аэробных условиях не стабилен и окисляется кислородом воздуха до пертехнетат-аниона за несколько суток, из-за чего в аэробных условиях сорбция технеция через несколько суток не превышает 5%. В аэробных условиях значительная сорбция технеция (15%) наблюдается только на сапропеле при pH 11. Сорбция технеция увеличивается в анаэробных условиях. При значениях pH 6-8 сорбция в озёрных донных осадках достигает 25%, в морских – 10%. При значениях pH 10-11 сорбция технеция в озёрных донных осадках незначительна (до 5%), в морских донных осадках составляет 20%, сорбция на сапропеле достигает 95%, равновесие при этом достигается за 4 суток.

Проведены кинетические эксперименты поглощения технеция в системе «пресноводное растение вида *Ceratophyllum demersum* – дистиллированная вода». Поглощение технеция оценивалось по изменению активности раствора и по содержанию активности в растении после его высушивания и растворения. Активность технеция измеряли методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (Quantulus-1220). Показана возможность поглощения технеция в форме пертехнетат-аниона, при этом поглощается до 25% добавленного технеция. Максимум поглощения достигается в течение часа, после чего содержание технеция в растении остаётся неизменным в течение длительного времени (1,5 месяца). При этом технеций в системе не влияет на вегетативные способности растения.

Полученные результаты позволяют сделать выводы о низкой сорбционной способности технеция в аэробных условиях и, как следствие, высокой подвижности технеция в водоёмах окружающей среды. При этом при попадании в водоёмы окружающей среды технеций может накапливаться в водных растениях.



## Получение нового типа сорбентов с синергетическим взаимодействием матрицы и лиганда для разделения *f*-элементов

Лопатин Д.А.<sup>1,2</sup>, Домников К.С.<sup>1</sup>, Герасимов М.А.<sup>1</sup>, Чистяков Е.М.<sup>2</sup>

Студент, 2 курса магистратуры

<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, факультет  
нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, России

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

Экстракционная хроматография – один из методов разделения радионуклидов во многих областях радиохимии – радиозологии, радиофармацевтической химии и финальных стадиях ядерного топливного цикла. Этот метод комбинирует преимущества жидкостной экстракции (подбор экстрагента с целевыми свойствами) и хроматографии (простота проведения динамического эксперимента) [1].

Нами предложена идея синергетического взаимодействия полимерной подложки и внесенного внутрь нее лиганда для разделения *f*-элементов. В качестве полимерной матрицы были получены сополимеры фосфонатных производных с метакриловой кислотой, сшитых триэтиленгликоль диметакрилатом (рис. 1).

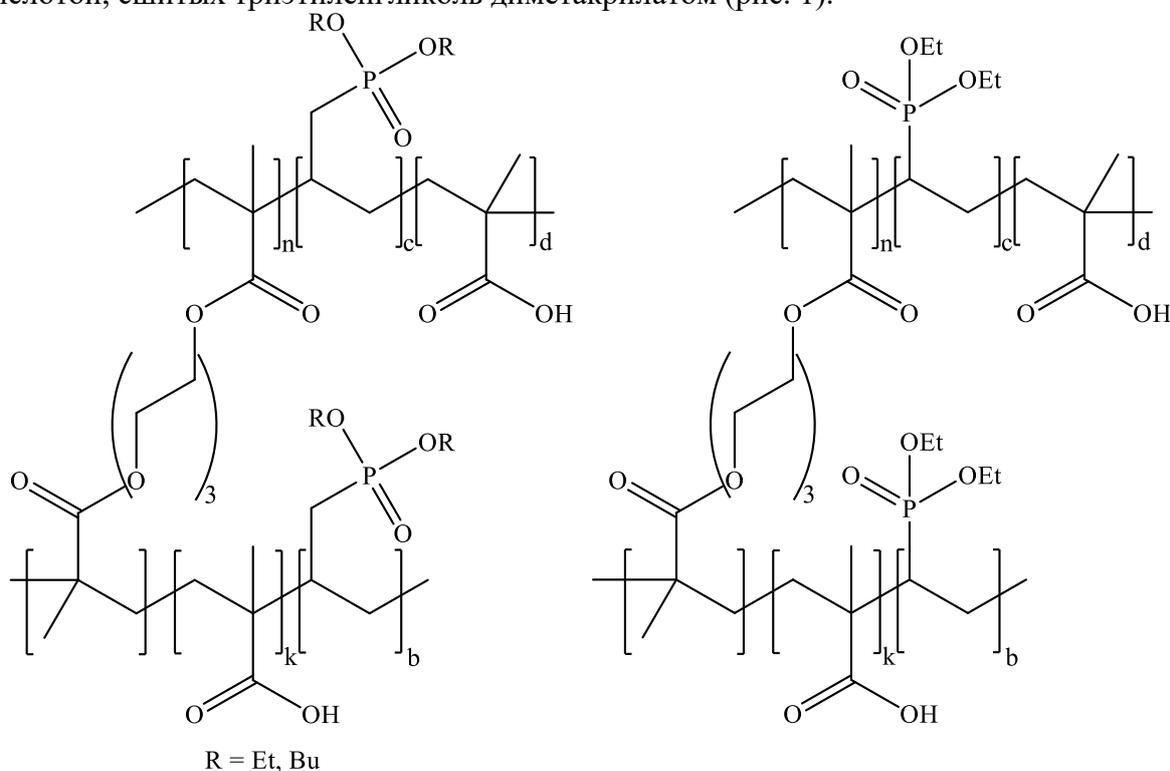


Рисунок 1. Строение полимерной матрицы сорбентов

Для исследования синергетического взаимодействия были выбраны хорошо изученные лиганды, часть из которых применяют для разделения *f*-элементов, а именно трибутилфосфат, триоктилфосфиноксид, тетра-*n*-октил дигликолевой кислоты. Лиганды внутрь сорбента вводили методом пропитки и введением лиганда в момент сополимеризации. Для полученных сорбентов было проведено исследование на разделения пары Am(III)/Eu(III) и ряда лантаноидов от La до Lu (без Pm), в результате были определены высокие коэффициентами распределения от 100 до 1000 с подтверждением синергетического взаимодействия полимерной матрицы и лиганда.

### Литература

1. Мясоедов Б.Ф., Калмыков С.Н., Шадрин А.Ю. Химические технологии замыкания ядерного топливного цикла // Вестник Российской академии наук. — 2021. — Т. 91. — № 5. — С. 459-469.



## Новые экстракционно-хроматографические сорбенты для выделения рения из облученных вольфрамовых мишеней

Масалимова А.Р.<sup>1,2</sup>, Фуркина Е.Б.<sup>2</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет), институт нано-, био-, информационных, когнитивных и социогуманитарных наук и технологий, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр Курчатовский Институт, Москва, Россия

E-mail: [aliya.masalimova.02@bk.ru](mailto:aliya.masalimova.02@bk.ru)

Одной из важных задач ядерной медицины является поиск новых радионуклидов, которые можно использовать в радиофармпрепаратах для диагностики и терапии различных заболеваний, а также разработка способов получения перспективных радионуклидов и их выделения из облученных мишеней. Большой интерес благодаря своим ядерно-физическим свойствам вызывают изотопы  $^{188}\text{Re}$  ( $t_{1/2} = 17,0$  ч,  $E_{\beta\text{max}} = 2,12$  МэВ,  $E_{\gamma} = 155$  кэВ, 15%) и  $^{186}\text{Re}$  ( $t_{1/2} = 89,3$  ч,  $E_{\beta\text{max}} = 1,07$  МэВ,  $E_{\gamma} = 137$  кэВ, 9%). Благодаря небольшому пробегу  $\beta$ -частиц препараты с данными нуклидами можно использовать в терапии при борьбе с небольшими опухолями, а наличие подходящего гамма-излучения позволяет детектировать работу препарата с помощью ОФЭКТ. Также схожие химические свойства позволяют использовать Re в паре с  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , широко применяющимся в ядерной медицине долгое время.  $^{186}\text{Re}$  благодаря более мягкому  $\beta$ -излучению и более долгому периоду полураспада рассматривается как более удобный радионуклид для применения в терапии. Нашей научной группой разработана методика выделения Re из облученных вольфрамовых мишеней с помощью экстракционно-хроматографического сорбента TEVA Resin на основе соли четвертичного амина. Однако в данный момент актуальной задачей является замена сорбента иностранного производства на отечественные аналоги.

В данной работе изучена сорбция стабильных вольфрама и рения на отечественных экстракционно-хроматографических сорбентах на основе экстрагента метилтриоктиламмоний нитрата, нанесенного на матрицы LPS-500 (сополимер стирола с дивинилбензолом) или ГС-1 (гидрофобизированный силикагель) в азотнокислой и солянокислой средах в широком диапазоне концентраций (0,1; 0,5; 1; 5; 8 М), а также в щелочной среде в широком диапазоне концентраций (0,1; 0,5; 1; 5 М). Результаты эксперимента контролировались с помощью ICP-OES. Для всех представленных сред и концентраций были рассчитаны коэффициенты распределения Kd, а на их основе были предложены методики выделения рения из облученных вольфрамовых мишеней.





## Исследование продуктов взаимодействия церия с карбонат-содержащими растворами при различных условиях

*Метленков Н.А., Кузенкова А.С.*

*Студент, 1 курс специалитета*

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

*E-mail: [metla.nik2901@gmail.com](mailto:metla.nik2901@gmail.com)*

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, что неизбежно ведёт к попаданию и накоплению диоксида церия в окружающей среде, в частности в составе сточных вод [1]. Помимо этого, церий часто рассматривается как нерадиоактивный аналог для Pu(III, IV), так как имеет степени окисления +3 и +4, кристаллизуется в  $\text{CeO}_2$  со структурным типом флюорита с практически идентичными  $\text{PuO}_2$  параметрами ячейки. 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, а также Pu(III) в карбонатных средах и об образовании карбонат-содержащих твёрдых фаз. Эти данные необходимы для предсказания поведения Ce и Pu в условиях окружающей среды.

Целью работы является исследование поведения Ce(III) и Ce(IV) в карбонатных средах. В ходе работы проводилось химическое осаждение диоксида и карбоната церия из растворов солей Ce(III, IV) с  $\text{NaHCO}_3$ ; определение агрегативной устойчивости соединений церия путём измерения  $\zeta$ -потенциала; характеристика полученных соединений методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В литературе чаще всего встречается упоминание о фазе гидрокарбоната церия ( $\text{CeOHCO}_3$ ) как о прекурсором  $\text{CeO}_2$ . Все методы синтеза [2], [3] основаны на осаждении гидрокарбоната церия из раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с использованием мочевины ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) и поверхностно-активных веществ (ПАВ) для образования слоя повышенной концентрации веществ для их эффективного взаимодействия. При этом, структура и морфология  $\text{CeOHCO}_3$  зависят от выбора растворителя [3] и ПАВ [2].

В ходе работы были приготовлены образцы растворов 0,1 М  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с 0,1 М и 0,5 М  $\text{NaHCO}_3$ . Часть образцов доводились до  $\text{pH}=10$  при помощи раствора  $\text{NaOH}$  и подвергались гидротермальной обработке при  $120^\circ\text{C}$  в течение 8 часов. Все образцы были центрифугированы и промыты, для каждого были измерены значения  $\text{pH}$ ,  $E_h$  и  $\zeta$ -потенциал. При этом замечено, что образцы, подверженные гидротермальной обработке, имеют более высокие по модулю значения  $\zeta$ -потенциала ( $-25,87 \text{ mV}$ ), чем остальные (от  $-8,4$  до  $1,3 \text{ mV}$ ), что говорит о более высокой агрегативной устойчивости образцов.

Характеризация твёрдых фаз указывает на доминирующую фазу  $\text{CeO}_2$ . При этом, на микрофотографиях видно, что полученные соединения имеют морфологию палочек, что характерно для  $\text{CeOHCO}_3$ . Можно предположить, что изначально произошло образование фазы гидрокарбоната Ce(III), однако в ходе исследований церий окислился и образовалась фаза  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$ .

### Литература

1. Dahle T. J., Arai Y. Environmental Geochemistry of Cerium: Applications and Toxicology of Cerium Oxide Nanoparticles // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2015. Vol. 12. P. 1253-1278.
2. Kang Li, Pusu Zhao. Synthesis of single-crystalline  $\text{Ce}(\text{CO}_3)(\text{OH})$  with novel dendrite morphology and their thermal conversion to  $\text{CeO}_2$  // Materials Research Bulletin. 2010. Vol. 45. P. 243–246.
3. Chen S., Yu S.-C. Solvent Effect on Mineral Modification: Selective Synthesis of Cerium Compounds by a Facile Solution // Chem. Eur. J. 2004. Vol. 10. P. 3050-3058.



## Влияние ультразвука и гамма-излучения на ферментативные и коллоидные свойства щелочной фосфатазы

*Михайлов Г.С., Саранцев А.В.*

*Аспирант, 1 год обучения.*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: georgii.mikhailov@chemistry.msu.ru*

Ультразвук (УЗ) и ионизирующее излучение могут оказывать негативные воздействия на биологические объекты, и результат такого воздействия зависит от многих факторов. Особенно трудно предсказать последствия в случае их комбинированного действия, так как может наблюдаться неаддитивность эффектов. Щелочная фосфатаза (ЩФ) представляет собой распространенный фермент, характерный для многих живых организмов, при этом имеющий минимальные мутации в области активного центра, что делает её удобным объектом для оценки эффектов и постэффектов внешних воздействий и их комбинаций. Целью данной работы является определить последствия комбинированного воздействия  $\gamma$ -излучения и УЗ на ЩФ кишки теленка.

Исследована инактивация ЩФ  $\gamma$ -излучением и УЗ в индивидуальном и комбинированном варианте. Комбинированное действие осуществляли на линейном участке зависимости ферментативная активность – время: 30 мин УЗ (2 параллельных излучателя частотой 0.88 и 2.64 МГц, интенсивность 2 Вт/см<sup>2</sup>), 120 мин  $\gamma$ -излучения (равномерно установленные вокруг образца источники <sup>137</sup>Cs, мощность дозы 1.7 Гр/мин). Обнаружено различие в снижении ферментативной активности для разных последовательностей воздействия: для последовательности УЗ→ $\gamma$  снижение ферментативной активности было на 17% больше, чем при аддитивном сложении эффектов; тогда как при  $\gamma$ →УЗ наблюдался субаддитивный эффект величиной 19%. При этом с помощью метода кругового дихроизма не обнаружили значительных изменений вторичной структуры белка ни при одной комбинации воздействий.

Для определения, меняются ли коллоидные свойства ЩФ, использовали метод сцинтиллирующей фазы. Для этого в фермент ввели тритиевую метку с помощью метода термической активации трития. [<sup>3</sup>H]ЩФ очистили диализом против воды и экстракцией толуолом. Был получен меченый тритием препарат ЩФ с удельной радиоактивностью 0.44 мКи/мг. Было показано, что меченый препарат обладал практически такой же ферментативной активностью, как и исходный.

С помощью метода сцинтиллирующей фазы было найдено, что изотерма адсорбции ЩФ на границе раздела фаз в системе толуол-вода может быть описана уравнением, аналогичным уравнению Ленгмюра. Адсорбция в области насыщения достигала величины  $3.2 \pm 0.3$  мг/м<sup>2</sup>., а коэффициент распределения составил  $(6.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ . Было найдено, что воздействие УЗ приводило к уменьшению коэффициента распределения фермента между фазами на 25%. При  $\gamma$ -облучении наблюдалось увеличение предельной адсорбции на 47%. При комбинированном воздействии происходило увеличение коэффициента распределения на 17%, но изменение адсорбции, по-видимому, связано только действием  $\gamma$ -излучения, так как достигало схожей величины. Были проведены также тензиометрические измерения межфазного натяжения системы водный раствор ЩФ-толуол методом висящей капли. При всех комбинациях воздействия наблюдали возрастание двумерного давления в системе.

Таким образом, в результате индивидуальных и комбинированных воздействий  $\gamma$ -излучения и УЗ обнаружено снижение ферментативной активности ЩФ, причем комбинированное воздействие не обладало свойством аддитивности. Изменение гидрофобных и поверхностно-активных свойств ЩФ происходило по-разному в условиях УЗ и  $\gamma$ -излучения, что открывает перспективы в целенаправленном регулировании этих свойств подбором условий обработки.



## Изучение кинетики восстановления Pu(IV, VI) карбогидразидом в растворе хлорной кислоты

Михальцова И.А.<sup>1,2</sup>, Гербер Е.А.<sup>1,2</sup>

Студентка, 2 курс специалитета

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

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

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

Одним из достоинств закрытого ядерного топливного цикла является возможность выделения ценных компонентов при переработке отработавшего ядерного топлива, которые в дальнейшем могут быть использованы для изготовления ядерного топлива. Образующийся при работе ядерного реактора плутоний регенерируют с использованием экстракционных технологий. В качестве перспективного реагента для восстановления плутония с образованием минимального количества побочных неорганических продуктов рассматривается карбогидразид  $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ . В литературе описаны процессы восстановления Np(VI) карбогидразидом в растворах  $\text{HNO}_3$  [1] и  $\text{HClO}_4$  [2]. Была отмечена высокая скорость восстановления Np(VI) до Np(V) при комнатной температуре, была подробно изучена стехиометрия и кинетика этой реакции.

В данной работе представлены результаты процессов восстановления плутония карбогидразидом в среде  $\text{HClO}_4$ , при этом в качестве исходного раствора были использованы как раствор Pu(VI), так и раствор Pu(IV). В каждом случае скорость реакции определяли по уменьшению концентрации плутония в исходной степени окисления в растворе (рис. 1). Измерение концентрации плутония в растворе проводили при помощи спектрометрии в видимой и инфракрасной областях. Были получены зависимости скорости реакции от концентрации карбогидразида, плутония и хлорной кислоты, установлены порядки реакции по всем компонентам. Также была исследована стехиометрия и температурная зависимость протекающей окислительно-восстановительной реакции.

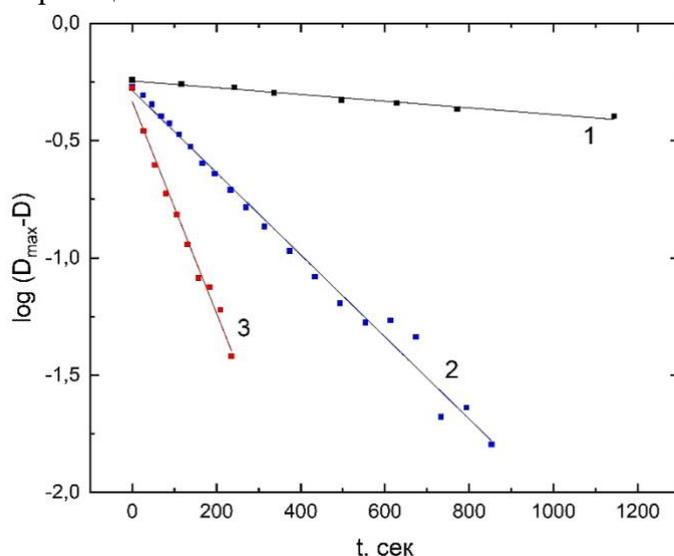


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от концентрации карбогидразида.  $[\text{HClO}_4] = 0,15$  М,  $[\text{Pu}(\text{VI})] = 0,001$  М,  $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}]$ , моль/л: (1) 0,005, (2) 0,03, (3) 0,05

### Литература

1. Volk, V.I., Marchenko, V.I., Dvoeglazov, K.N., et al., Radiochemistry, 2012, vol. 54, no. 2, pp. 143–148.
2. V. P. Shilov, A. M. Fedoseev, Radiochemistry, 2019, Vol. 61, No. 3, pp. 309–311.





## Экстракционно-хроматографическое выделение $^{140}\text{Nd}$ из облученной альфа-частицами цериевой мишени

Никифоров А.В.<sup>1</sup>, Фуркина Е.Б.<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>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Лаборатория радионуклидов и радиофармпрепаратов, Москва, Россия

E-mail: [artyom.v.nikiforov@yandex.ru](mailto:artyom.v.nikiforov@yandex.ru)

Изотопы редкоземельных элементов находят широкое применение в разработке радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП). Одним из перспективных медицинских изотопов является  $^{140}\text{Nd}$  ( $t_{1/2} = 3.4$  сут), который распадается с испусканием Оже-электронов в позитронный эмиттер  $^{140}\text{Pr}$  ( $t_{1/2} = 3.4$  мин). Данные свойства делают  $^{140}\text{Nd}$  прекрасным кандидатом как для применения в позитронно-эмиссионной томографии, так и для создания терапевтических РФЛП. Однако, требуются дополнительные исследования для поиска наиболее эффективной методики получения изотопа  $^{140}\text{Nd}$ .

Одним из основных методов получения  $^{140}\text{Nd}$  является облучение мишени из оксида церия альфа-частицами:  $^{nat}\text{Ce}(^4\text{He}, xn)^{140}\text{Nd}$ . Выделение неодима из цериевой мишени является непростой задачей, однако наличие у церия степени окисления +4 может её облегчить. Основным методом выделения  $^{140}\text{Nd}$  и других изотопов из облученных мишеней для ядерной медицины является экстракционная хроматография. В настоящей работе предложена методика разделения церия и неодима при помощи экстракционной хроматографии с использованием сорбента «TRU Resin» компании «Triskem».

Объектом данного исследования является мишень из оксида церия. Для приготовления данной мишени 900 мкл смеси, состоящей из 5000 мкл ацетона, 52 мкл коллодия и 0,16 г порошка оксида церия, нанесли на подложку в виде алюминиевой фольги путём седиментации. Облучённую мишень растворяли в концентрированной азотной кислоте, упаривали до влажных солей и растворяли в смеси 4 М  $\text{HNO}_3$  и 0,05 М  $\text{NaBrO}_3$ , который использовали для окисления церия. Полученный раствор помещали на колонку и элюировали неодим с помощью раствора 4 М  $\text{HNO}_3$ /0,05 М  $\text{NaBrO}_3$ , после чего элюировали церий раствором 0,05 М  $\text{HCl}$ . Элюент собирали во флаконы по 5 мл, содержание в нем церия и неодима контролировали с помощью гамма-спектрометрии.

В результате данной работы разработана методика выделения  $^{140}\text{Nd}$  из облучённой цериевой мишени. Неодим удалось выделить полностью: – его химический выход составил более 99% (Рис.1), что говорит о высокой эффективности методики.

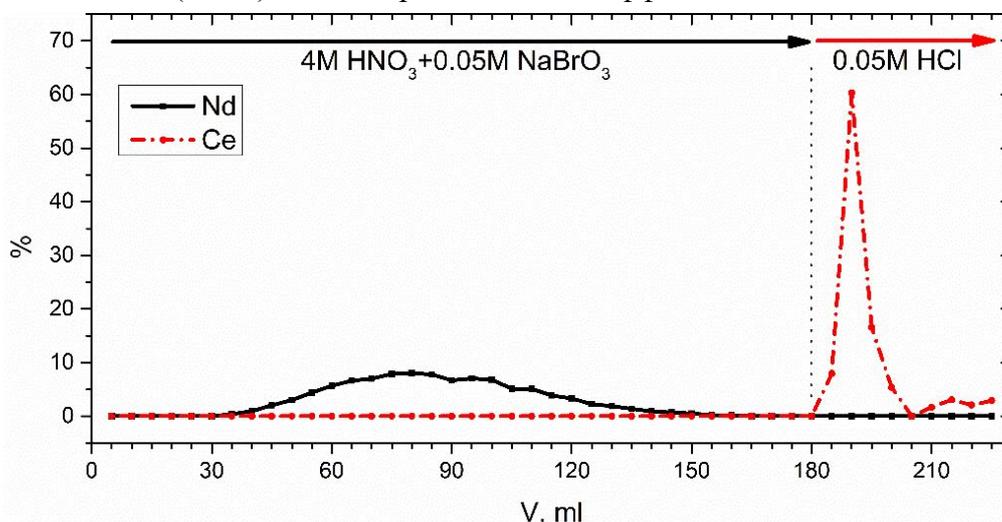


Рисунок 1. Элюентный профиль для Ce и Nd.



**Высокоэффективные осадительные методы отделения Am от Cm и лантанидов в аммиачных и аммиачно-карбонатных средах****Осин П.А., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Винокуров С.Е.***Аспирант, 3 год обучения**Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва, Россия**E-mail: [posingeohi@rambler.ru](mailto:posingeohi@rambler.ru)*

Использование жидкостной экстракции для фракционирования актинид-лантанидной фракции обладает рядом ограничений и недостатков, связанных с использованием большого количества летучих и токсичных органических растворителей, их радиолитическому разложению, ограниченной доступности и высокой стоимости некоторых селективных экстрагентов, образовании третьей фазы и больших объемов вторичных радиоактивных отходов. С целью разделения актинид-лантанидной фракции авторами работы предложены методы осаждения в аммиачных и аммиачно-карбонатных средах.

В работе в качестве модельного раствора актинид-лантанидной фракции использовали раствор 0.1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , содержащий Am, Cm, а также Pr (как имитатор лантанидной фракции) с концентрациями  $5.19 \times 10^{-4}$ ,  $4.25 \times 10^{-7}$  и 0.017 моль/л соответственно. Окисление Am(III) до Am(VI) проводили с использованием 0.2 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  при 90 °C в течение 20 мин [3]. Восстановление Am(VI) до Am(V) проводили при использовании 1 мкл 38 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Поведение Am(III), Am(VI) и Pr(III) и их общую концентрацию в растворах контролировали методами спектрофотометрии и  $\alpha$ -радиометрии.

Известно, что в карбонатных растворах устойчивость окисленной формы  $\text{AmO}_2^{2+}$  возрастает [1]. По этой причине разделение смешанного Am, Cm, Pr — раствора предложено проводить в карбонатных средах, как это с успехом было показано для карбонатных комплексов U(VI) и Pu(VI), при их отделении от продуктов деления [2].

Показано, что при введении в раствор 0.1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , содержащий Am(VI), Cm и Pr, гидроксида и карбоната аммония с концентрациями 3.1 и 0.32 моль/л соответственно до 96 масс. % Am от его исходного количества удерживается в растворе, предположительно, в форме комплекса состава  $(\text{NH}_4)_2[\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2]$  и/или  $(\text{NH}_4)_4[\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3]$ . В то же время Cm(III) и Pr(III) на 81 и 85 масс. % соответственно переходят в осадки их карбонатов.

Также показано, что в аммиачном растворе при pH= 8, Am(V) до 80 % сохраняется в растворе, вероятно, в виде растворимого комплекса сложного состава, тогда как Cm и Pr количественно переходят в осадок.

При использовании в качестве окислителя висмутата натрия, структура которого аналогична структуре ильменита [4], можно добиться разделения пары Am/Cm при переводе америция в высшие состояния окисления. При этом 85 % Cm связывается со структурой висмута натрия, а америций до 90 % сохраняется в растворе. При последующей десорбции карбонатом аммония в растворе обнаружено 90.9 % Am и 2.4 % Cm от их исходного количества в модельном растворе. Коэффициент разделения составил 38.

*Исследования выполнены по государственному заданию ГЕОХИ РАН.***Литература**

1. Аналитическая химия элементов. Трансплутониевые элементы. Б.Ф. Мясоедов, Л.И. Гусева, И.А. Лебедев, М.С. Милюкова, М.К. Чмутова. Издательство «Наука» Москва 1972 г., стр. 46.
2. Stepanov S.I., Boyarintsev A.V., Vazhenkov M.V., et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. № 9. P. 1949-1959.
3. Мясоедов Б.Ф., Молочникова Н.П., Лебедев И.А. // ЖАХ. 1971. Т. 26. № 10. С. 1984.
4. Richards J.M., Sudowe R. Separation of Americium in High Oxidation States from Curium Utilizing Sodium Bismuthate // Anal. Chem. 2016, 88, 4605–4608.



## Исследование кинетики жидкостной экстракции f-элементов N,O-донорными лигандами на основе фенантролина и бипиридила

Павлова Е.А., Конопкина Е.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

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

Переработка высокоактивных отходов в рамках ядерно-топливного цикла предполагает разделение таких компонентов как An(III)/Ln(III). Одним из наиболее изученных и эффективных методов разделения многокомпонентных систем является жидкостная экстракция.

В промышленности для экстракции в динамическом режиме используются смесители-отстойники и центробежные экстракторы. Центробежные экстракторы имеют значительные преимущества перед смесителями-отстойниками, одно из которых – короткое время контакта фаз. Это позволяет уменьшить деградацию системы вследствие радиолиза, но накладывает ограничения на минимальную скорость протекания экстракции. Поэтому необходимо искать наиболее «быстрые» экстрагенты и исследовать кинетику процесса.

Мягкие донорные лиганды с азотом в реакционном центре являются одним из перспективных классов экстрагентов. Целью настоящей работы являлось установление связи структура – кинетические свойства некоторых таких лигандов. В качестве экстрагентов были выбраны диамиды гетероциклических кислот (рис. 1). Сочетание «жестких» атомов кислорода и «мягких» атомов азота обеспечивает селективность при экстракции пары Am(III)/Eu(III). Для выбранных лигандов с использованием микрофлюидной методики была исследована кинетика экстракции.

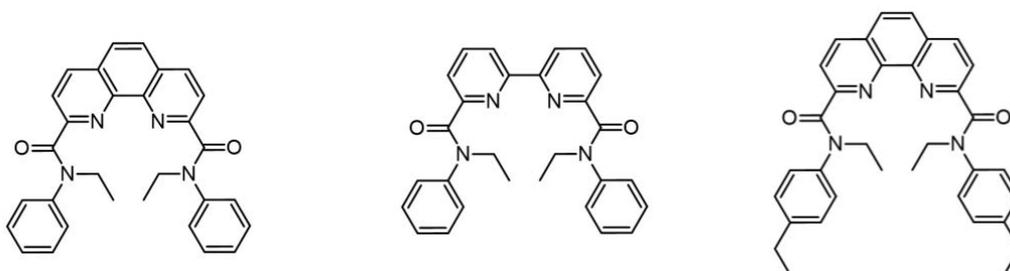


Рисунок 1. Структурные формулы исследуемых лигандов.

Полученные данные были описаны кинетическими уравнениями псевдо-первого порядка. Были определены значения констант массопереноса [1,2]. Варьирование структурных фрагментов лигандов – ядра (фенантролин, бипиридил) и заместителей (ароматические, линейные и разветвленные алифатические) – позволило показать, что экстракция протекает быстрее в случае лигандов с фенантролиновым ядром, и что более объемные заместители у амидной группы замедляют экстракцию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 20-73-10076.

### Литература

1. Nichols K.P. et al. Toward mechanistic understanding of nuclear reprocessing chemistries by quantifying lanthanide solvent extraction kinetics via microfluidics with constant interfacial area and rapid mixing // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133, № 39. P. 15721–15729.
2. Konopkina E. A. et al. Kinetic features of solvent extraction by N, O-donor ligands of f-elements: a comparative study of diamides based on 1, 10-phenanthroline and 2, 2'-bipyridine // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – Т. 26. – №. 3. – С. 2548-2559.



## Концентрирование берклия в виде малорастворимого иодата и его соосаждение с иодатом церия

Перепелкин Д.А.<sup>1,2</sup>, Абдуллов Р.Г.<sup>1,2</sup>, Буткалюк П.С.<sup>1</sup>,  
Буткалюк И.Л.<sup>1</sup>, Аббязова В.Г.<sup>1</sup>, Борзова А.В.<sup>1</sup>

Младший научный сотрудник

<sup>1</sup>АО «ГНЦ НИИАР», Димитровград, Россия

<sup>2</sup>ДИТИ НИЯУ МИФИ, Димитровград, Россия

E-mail: [orip-niiar.ru](mailto:orip-niiar.ru)

Одним из способов отделения берклия от широкого набора примесей является осаждение иодата берклия  $\text{Bk}(\text{IO}_3)_4$ . Иодат берклия представляет собой осадок лимонно-желтого цвета, выпадающий из растворов нитрата берклия  $\text{Bk}(\text{NO}_3)_3$  в азотной кислоте при действии растворимых иодатов или иодной кислоты в присутствии окислителей (например,  $\text{KBrO}_3$ ). Целью работы является оценка химического выхода берклия при его соосаждении с иодатом церия (IV) из азотнокислых растворов.

На первом этапе изучали кинетику осаждения иодата церия из 0.24 ммоль/л раствора в азотной кислоте с концентрацией 6 моль/л смесью  $\text{HIO}_3$  и  $\text{NaBrO}_3$ .

На втором этапе определяли степень осаждения иодата церия при различных концентрациях азотной кислоты, иодной кислоты и бромата натрия. При использовании 0.1 моль/л  $\text{HIO}_3$  степень соосаждения быстро снижается с увеличением кислотности раствора. Увеличение концентрации  $\text{HIO}_3$  до 0.25 моль/л позволяет проводить осаждение при концентрации  $\text{HNO}_3$  до 6 моль/л. Осадки иодата церия (IV), полученные при низкой кислотности, захватывают больше примесей, чем при высокой.

Результаты, полученные при концентрации  $\text{NaBrO}_3$  0.1 и 0.25 моль/л, различаются незначительно. На степень осаждения берклия большое влияние оказывает концентрация носителя (рис. 1). Согласно полученным экспериментальным данным берклий количественно соосаждается при концентрации церия в растворе более 0.35 ммоль/л.

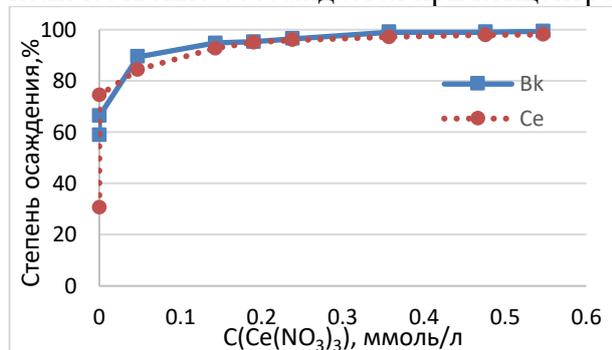


Рис. 1 – Зависимость степени осаждения Bk и Ce от концентрации  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ .  
 $\text{C}(\text{HNO}_3) = 6$  моль/л,  $\text{C}(\text{NaBrO}_3) = 0.1$  моль/л,  $\text{C}(\text{HIO}_3) = 0.25$  моль/л.

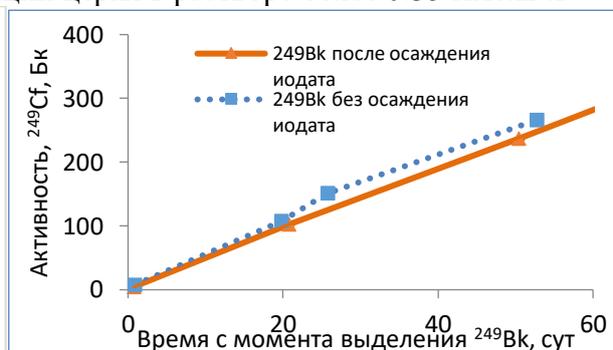


Рис. 2 - Накопление калифорния-249 из образцов берклия-249 после хроматографической очистки.

Метод осаждения иодатов не позволяет провести очистку берклия от всех радиоактивных примесей до уровня, позволяющего надежно измерять объемную активность изотопа  $^{249}\text{Bk}$ . Для очистки от радиоактивных изотопов церия ( $^{141}\text{Ce}$  и  $^{144}\text{Ce}$ ) раствор пропустили через хроматографическую колонку с 1 см<sup>3</sup> анионита BioRad AG1x8 (в  $\text{NO}_3$ -форме) 100-200 меш.

Предварительно было проведено выделение берклия по полностью аналогичной методике с использованием двух хроматографических колонок с BioRad AG1x8 и Ln-resin Prefilter, но без осаждения иодата берклия. Активность  $^{249}\text{Bk}$  в обоих растворах определяли по скорости накопления дочернего продукта распада –  $^{249}\text{Cf}$  (рис. 2).

Если считать потери берклия во время хроматографической очистки одинаковыми для обоих экспериментов, то степень осаждения иодата берклия в данных условиях составила 94.4%.



## Чернобыльские топливные частицы: от валового анализа почв к анализу индивидуальных частиц

Полякова Т.Р., Чересленко Е.О.

Аспирантка 4 г.о.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: poliakova.radiochem@mail.ru

Чернобыльская зона отчуждения остается одной из самых опасных радиационно-загрязненных территорий мира даже спустя 37 лет после чернобыльской катастрофы. «Горячие» частицы топлива по-прежнему остаются наиболее непредсказуемыми дозообразующими компонентами в почвах этого региона. С течением времени в окружающей среде они подвергаются постепенному растворению с выделением урана, а также продуктов деления и нейтронной активации, оказавшихся внутри топливной матрицы из оксида урана. «Горячие» частицы удалось обнаружить и извлечь из образцов почвы с помощью высокочувствительного метода цифровой радиографии с Imaging Plate (IP). Инструмент неразрушающего контроля с использованием Imaging Plate был разработан для быстрой оценки доли радиоактивности, хранящейся в «горячих» частицах (HPfr). Отдельные частицы являются уран-кислородными. Можно выделить две подгруппы: относительно стабильные стехиометрические частицы диоксида урана и  $UO_{2+x}$  – частицы, подвергшиеся значительному разрушению в результате воздействия окружающей среды. Частицы находились в окружающей среде одно и то же время – 30 лет, и находились в одной и той же местности – при воздействии аналогичных воздействий. условия окружающей среды: температура, влажность и т. д.

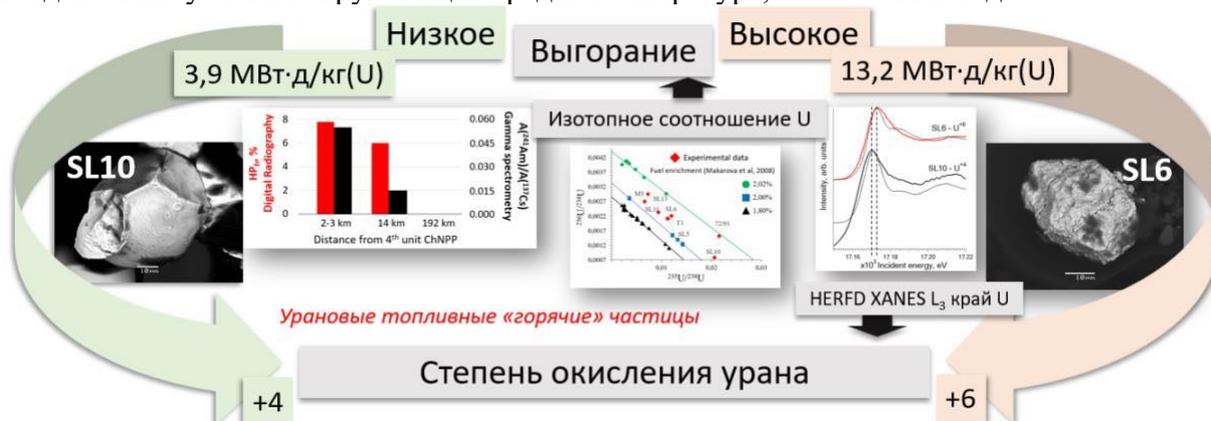


Рис. 1. Краткое представление результатов исследования чернобыльских «горячих» частиц.

В ходе данного исследования мы прошли путь от определения доли «горячих» частиц в образце почвы в целом к тонкому анализу отдельных «горячих» частиц (рис. 1). Установлено, что по мере удаления от 4-го энергоблока Чернобыльской АЭС доля радиоактивности пробы, хранящейся в «горячих» частицах, уменьшается, как и отношение активностей  $A(^{241}\text{Am})/A(^{137}\text{Cs})$ .

Детальные исследования нескольких топливных частиц, находившихся в течение одинакового времени в одном и том же месте зоны отчуждения, подтверждают, что скорость разрушения частиц, по всей вероятности, зависит не от условий окружающей среды, а от исходного состояния частиц, а именно от степени окисления урана. По нашим данным, выгорание топлива не оказывает существенного влияния на поведение частиц. Отдельные частицы — уникальные объекты, структура которых сильно отличается друг от друга.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант No.19-73-20051).



## Поиск и исследование матриц для иммобилизации циркония из радиоактивных отходов

**Рубцов И.Д.**

*Студент, 2 курс магистратуры*

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

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: rubtsov.ivan3791@gmail.com*

За последние полвека проблема утилизации радиоактивных отходов приобрела большую актуальность. Существующие подходы к их захоронению основаны на принципах использования нескольких барьеров для надежной защиты. Один из этих барьеров — иммобилизация отработанных радионуклидов в специальных матрицах. Однако, цирконий, широко применяемый в производстве тепловыделяющих элементов и топливных каналов, создает сложности в утилизации отходов. Перспективными материалами для иммобилизации циркония являются оксидные керамические матрицы. В соответствии с нормативными требованиями, основными характеристиками таких матриц являются механическая прочность, устойчивость к воздействию воды, радиационная и термическая стойкость. Применение методов машинного обучения может существенно облегчить процесс поиска подходящих материалов для последующего использования в качестве матриц для иммобилизации радиоактивного циркония.

Таким образом, целью данной работы является поиск перспективных оксидных матриц для иммобилизации циркония с помощью методов машинного обучения.

Для достижения поставленной цели были разработаны и обучены модели для предсказания энергии образования, температуры плавления, модуля сжатия и сдвига на основе архитектуры CrabNet[1]. Модели способны с высокой точностью предсказывать механические свойства, энергию образования [ $R^2=0.93$ ] и температуру плавления [ $R^2=0.91$ ].

С использованием полученных моделей был проведен скрининг по экспериментальным базам данных с полученными ранее соединениями, содержащими цирконий. Результаты расчетов для лучших по механическим свойствам составам представлен в таблице 1.

Табл. 1. Перспективные материалы для использования в качестве матриц для иммобилизации циркония.

Состав	$K_{V_{RH}}$ , ГПа	$G_{V_{RH}}$ , ГПа	$E_{form}$ , эВ/атом	$T_{melt}$ , К
ZrMnNiO <sub>4</sub>	169	133	-2.5	1785
Zr <sub>0.33</sub> Ti <sub>0.67</sub> O <sub>2</sub>	163	58	-3.4	1769
Sr <sub>0.4</sub> ZrPb <sub>0.6</sub> O <sub>3</sub>	141	66	-3.1	1647
ZrV <sub>0.043</sub> Ge <sub>0.957</sub> O <sub>4</sub>	153	60	-2.7	1627
Ca <sub>0.99</sub> Zr <sub>1.3</sub> Ti <sub>1.7</sub> O <sub>7</sub>	147	62	-3.6	1686

Дальнейшая работа по теме предполагает синтез и исследование предложенных соединений.

### Литература

[1] A. Y.-T. Wang, S. K. Kauwe, R. J. Murdock, T. D. Sparks, Compositionally restricted attention-based network for materials property predictions, *npj Comput. Mater.*, 2021, 7: 77. DOI: 10.1038/s41524-021-00545-1





## Разработка полуэмпирического метода расчета КИЭ для реакций протонного обмена

*Руденко М.А., Елисеев А.А., Митрофанов А.А.*

*Студент, 5 курс специалитета*

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,*

*E-mail: [mikhail.rudenko@chemistry.msu.ru](mailto:mikhail.rudenko@chemistry.msu.ru)*

Задача разделения чистой ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и тяжелой (НТО) воды является актуальной в настоящее время ввиду ее побочного образования на многих производствах. Перспективным методом очистки, ввиду его низкой энергозатратности, является использование материалов, обладающих кинетическим изотопным эффектом (КИЭ), заключающимся в различии скоростей протонного переноса  $^1\text{H}$  и  $^3\text{H}$  между молекулами воды и очистителя. Проведение эксперимента для определения значений КИЭ занимает длительное время, требует наличия дорогостоящих реактивов, а также приводит к избыточному облучению персонала. Использование квантово-химического моделирования может существенно снизить время определения КИЭ и исключить получение дополнительной дозовой нагрузки. В данной работе мы использовали полуэмпирические расчеты ввиду их высокой точности и малого времени расчета, для данного класса реакций.

Был разработан подход, реализованный с использованием программы MORAS и языка программирования Python. Полуэмпирические расчеты проводились с использованием метода PM7. Суть подхода заключалась в моделировании пути реакции обмена протона, посредством его последовательного смещения от молекулы растворителя, к молекуле, вещества, выбранного в качестве очистителя. На каждом шаге производилась оптимизация геометрии, расчет гессиана, определение энергии нулевого колебательного уровня и теплоты образования системы. Затем атом водорода  $^1\text{H}$  заменялся на  $^2\text{D}/^3\text{T}$  и с использованием уже рассчитанного гессиана и определялась энергия нулевого колебательного уровня изотопнозамещенной молекулы. Это позволило существенно сократить время расчета. После чего атом водорода смещался на  $0.01 \text{ \AA}$  и повторялся предыдущий шаг. Затем по зависимости теплоты образования от смещения атома водорода определялась координата переходного состояния и с использованием ее энергии нулевого колебательного уровня рассчитывалась величина КИЭ [1,2].

Разработанный подход был протестирован на наборе, состоящем более чем из 15 экспериментальных литературных значений КИЭ и показал высокую корреляцию между предсказанными и экспериментальными величинами КИЭ.

### Литература

1. Amnon Kohen Kinetic.// Progress in Reaction Kinetics and Mechanism. 2003. V. 28. P. 119.
2. À. González-Lafont and J. M. Lluch //Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.. 2016. V. 6. P. 584





## Определение условий максимальной адсорбции Сахалинского гумата на границе раздела фаз раствор/толуол

**Савельев Д.Е.**

*Студент, 4 курс специалитета*

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

*E-mail: savelyev.dmi3y@gmail.com*

Гуминовые вещества (ГВ) – это сложные темноокрашенные соединения, образующиеся в результате биodeградации органических веществ растительного и животного происхождения. Согласно модели, предложенной Мистерски и Логиновым, ГВ состоят из гидрофобного ядра и гидрофильной периферийной части, что объясняет их поверхностно-активные свойства. Однако ГВ снижают поверхностное натяжение на границе раствор/воздух при высоких концентрациях, поэтому для исследования их коллоидно-химических свойств системы жидкость/жидкость и метод сцинтиллирующей фазы оказывается наиболее приемлемым.

В настоящее время проведена оптимизация условий для наибольшей адсорбции Сахалинского гумата на границе раствор/толуол согласно плану Бокса-Бенкена. Эксперимент проводили с помощью метода сцинтиллирующей фазы и меченного тритием Сахалинского гумата, полученного с помощью метода термической активации трития. Готовили водные растворы гумата с концентрацией 30 мг/л и удельной радиоактивностью 1,23 ГБк/г, в качестве органической фазы использовали раствор 2,5-дифенилоксазола в толуоле (8 г/л). Исследуемыми факторами были концентрация фосфат-ионов, концентрация мочевины и pH. Минимальное, среднее и максимальное значения факторов приведены в таблице. Помимо определения концентраций меченого вещества методом сцинтиллирующей фазы для каждого образца измеряли поверхностное натяжение на границе раствор/толуол методом висящей капли. Анализ результатов плана проводили с помощью программы Statistica 10.

Таблица 1. Значения факторов, используемых в плане Бокса-Бенкена

Фактор	Минимальное значение	Среднее значение	Максимальное значение
Концентрация фосфат-ионов, М	0,003	0,008	0,027
Концентрация мочевины, М	0,1	0,5	1,0
pH	3	8,0	12,9

Метод сцинтиллирующей фазы позволяет определить значения концентрации меченого тритием вещества в объеме органической фазы и его концентрирование на границе раздела фаз жидкость-жидкость. Было показано, что исследуемые факторы практически не влияли на коэффициент распределения Сахалинского гумата. Величина адсорбции и поверхностное натяжение на границе жидкость-жидкость менялись в зависимости от условий и оптимальными оказались концентрация фосфат-ионов в диапазоне от 0,01 до 0,021 М, pH 7-7,7 и концентрация мочевины от 0,52 до 1 М.

*Работа выполнена в рамках госзадания № 122012600116-4 «Получение и использование радионуклидов и меченных соединений для целей ядерной медицины, изучения биологически значимых процессов и взаимодействия живых организмов с ионизирующим излучением».*



**Удельная активность радиоцезия в почвах зоны наблюдения Ростовской АЭС****Сайфудинов Т.К., Бураева Е.А.***Студент, 1 курс магистратуры**Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,  
Ростов-на-Дону, Россия**E-mail: [tima.saufydionv2001@gmail.com](mailto:tima.saufydionv2001@gmail.com)*

В радиозоологических исследованиях почв 30-ти километровой зоны наблюдения Ростовской АЭС особое внимание уделялось искусственному радиоцезию, так как он может присутствовать в выбросах при эксплуатации атомных станций. И ежегодный непрерывный контроль данного радионуклида в объектах окружающей среды и продуктах питания с сопоставлением результатов с данными Предпускового мониторинга является актуальнейшей задачей не только надзорных служб, но и независимых организаций. Также многолетние непрерывные исследования концентрации радионуклидов на одних и тех же контрольных точках могут дать информацию о динамике радионуклидов, как в латеральном, так и радиальном направлениях. Удельную активность радиоцезия на территориях исследования определяли на контрольных участках (КУ), заложенных в рамках Предпускового мониторинга (определение «Нулевого фона») в 2000 году. Содержание радиоцезия в образцах почвы измеряли гамма-спектрометрическим методом. Использовали стандартные методики подготовки почв. Отбирали почв отбирали с глубины 0–10 см, площадь отбора почвы, в среднем, составляла 10x10 см.

Таблица 1. Удельная активность  $^{137}\text{Cs}$  в 0–10 см слое почвы Ростовской АЭС

Параметр	Год			
	2000	2016	2018	2019
Минимум, Бк/кг	1,0	0,1	0,9	0,7
Максимум, Бк/кг	156,1	63,2	54,5	55,3
Среднее арифметическое, Бк/кг	28,6	16,4	14,7	14,7
Среднее геометрическое, Бк/кг	20,3	12,4	11,4	12,5
Медиана, Бк/кг	19,0	14,7	11,9	17,6
Мода, Бк/кг	12,3	21,0	5,9	13,4
Стандартная ошибка, Бк/кг	1,6	0,6	0,7	0,6
Стандартное отклонение, Бк/кг	24,9	10,9	10,5	8,3
Количество измерений, шт	253	331	198	193

Вариации радиоцезия (табл. 1) в верхнем слое почвы достаточно значительные. При этом имеет место снижение удельной активности данного радионуклида со временем, обусловленная как его естественным распадом ( $T_{1/2}=30$  лет), так и миграцией по почвенному профилю в связи с чередованием засушливых и дождливых периодов накануне отбора проб почвы. При этом, полученные результаты радиоцезия в почвах зоны наблюдения Ростовской АЭС соответствует среднемировым значения удельной активности и характерны для Ростовской области.

Основным результатом мониторинговых исследований зоны наблюдения Ростовской АЭС является установление того, что удельная активность радиоцезия, полученная в период с 2001 по 2019 годы не превышает значения предпускового мониторинга Зоны наблюдения Ростовской АЭС и согласуется с данными надзорных служб.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г.). Проект № FENW-2023-0010/(ГЗ0110/23-11-ИФ).*



**Гидридный лиганд пентакарбонилагирида технеция-99****Сахоненкова А.П.,<sup>1,2,3</sup> Мирославов А.Е.<sup>1,2,3</sup>, Тюпина М.Ю.,<sup>1,3</sup>****Кочергина А.Р.,<sup>1,2,3</sup> Легин Е.К.<sup>1</sup>**

Аспирант, 4 курс

<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)

Интерес к гидридным комплексам обусловлен большим разнообразием их химических реакций и простотой гидридного лиганда, который, таким образом, поддается теоретическому рассмотрению. В течение многих лет единственными известными комплексами этого класса были нестабильные и реакционноспособные карбонилгидриды железа и кобальта, и в силу своей новизны гидридный лиганд приобрел уникальный статус в сознании многих химиков [1].

Хотя гидрид пентакарбонил технеция впервые был получен ещё в 1962 году [2], но он не был выделен в индивидуальном виде и исследован только методом ИК-спектроскопии.

В данной работе предлагается методика получения  $\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5$  с выходом до 17.4%, заключающаяся в восстановлении  $^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5$  боргидридом натрия в воде с одновременной экстракцией продукта в додекан и последующей дистилляцией  $\text{HTc}(\text{CO})_5$ .

$\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5$  был охарактеризован методами ИК-спектроскопии в газовой фазе и растворе толуола, методом масспектрометрии и ЯМР спектроскопии. ИК-спектр  $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$  ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , газ): 2034.8 (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ), 688.5 (w,  $\delta(\text{Tc}-\text{H})$ ); EI масс-спектр продукта расч. для  $[\text{M}^+]$ :  $m/z$  240,1 а.е.м., найден.: 239,9 а.е.м.; ЯМР (толуол-d 8,  $\delta$ , ppm):  $^1\text{H}$ : -5.50 ppm;  $^{99}\text{Tc}$ : -2501 ppm. Для доказательства наличия водородного лиганда был получен  $\text{D}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5$  по реакции гидролиза  $[\text{D}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ , продукт был зарегистрирован в газовой фазе над раствором реакции. ИК-спектр  $\text{D}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5$  ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , газ): 2032.8 (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ), 609.5 (w,  $\delta(\text{Tc}-\text{D})$ ); EI масс-спектр продукта расч. для  $[\text{M}^+]$ :  $m/z$  241,1 а.е.м., найден.: 240,9 а.е.м..

Было показано, что гидридный лиганд замещается в реакциях с сильными кислотами,  $\text{F}_3\text{CCOOH}$  и  $\text{HClO}_4$ , однако со слабыми кислотами, например,  $\text{HCOOH}$ , взаимодействие не происходит.  $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$  окисляется с разрушением связи  $\text{Tc}-\text{H}$  даже слабыми окислителями, например  $\text{I}_2$ , при этом образуется  $^{99}\text{TcI}(\text{CO})_5$ .  $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$  стабилен в инертной атмосфере даже при нагревании до  $80^\circ\text{C}$ , но в присутствии кислорода воздуха при окислительном сдвигании в течение часа  $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$  переходит в  $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ .

Декарбонилирование  $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$  возможно только после окисления связи  $\text{Tc}-\text{H}$ .  $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$  взаимодействует с бидентатными азотсодержащими лигандами, 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином, только при нагревании до  $70^\circ\text{C}$  в присутствии воздуха, при этом образуются комплексные соединения  $[\text{TcO}_3(\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N}))_3]\text{TcO}_4$  ( $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{bipy, phen}$ ).

Полученные соединения были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии в растворе, масспектрометрии, рентгеноструктурного анализа, элементный анализ был выполнен с помощью жидкостной сцинтилляции.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00057, <https://rscf.ru/project/22-13-00057/>

**Литература**

1. Green M.L.H., Jones D.J. Hydride complexes of the transition metals // Adv. Inorg. Chem., 1965, Vol.7, P.115-183
2. Hileman J.C., Huggins D.K., Kaez H.D. Derivatives of Technetium Carbonyl. Synthesis and Properties of the Carbonyl Halides and the Pentacarbonyl Hydride // Inorg. Chem. 1962. Vol.1, P.933-938





## Синтез и характеристика материалов для термолюминесцентной дозиметрии на основе оксида алюминия и тетрабората магния

Свечихина М.М.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [maria.svechikhina@chemistry.msu.ru](mailto:maria.svechikhina@chemistry.msu.ru)

Индивидуальный дозиметрический контроль является важной составляющей функционирования ядерно- и радиационно-опасных объектов. Большое распространение получили методы твердотельной термолюминесцентной дозиметрии (ТЛД), наиболее распространенными детекторами являются ДТГ-4 (допированный  $MgF_2$  и  $TiO_2$  фторид лития) и ТЛД-500К (допированный углеродом оксид алюминия), созданные еще в 1950-х годах. Актуальной задачей является улучшение характеристик материалов – диапазона измеряемых доз, тканеэквивалентности, чувствительности, воспроизводимости индивидуальных термолюминесцентных характеристик детекторов.

С целью исследования термолюминесцентных характеристик дозиметров, выпускаемых в промышленном масштабе, были проведены эксперименты по облучению таблеток детекторов ДТГ-4 и ТЛД-500К источником  $^{137}Cs$  (ОСГИ) на различных расстояниях от источника (0 см, 10 см и 40 см), и на установке  $\gamma$ -400 с последующим считыванием (Harshaw-Bicron 4000). Пересчет светосуммы в дозу проводился с использованием калибровки (таблица 1). Отношения светосумм для разных типов детекторов на расстояниях 0 см и 40 см в эксперименте с ОСГИ  $^{137}Cs$  сопоставимы. Для пары детекторов ТЛД на расстоянии 10 см от источника отношение светосумм сильно отличается от аналогичной пары детекторов ДТГ, что можно объяснить индивидуальными характеристиками детекторов.

Таблица 1. Рассчитанные по калибровке поглощенные дозы детекторов

Пара детекторов	ДТГ2-0	ДТГ2-10	ДТГ1-40	ТЛД1-0	ТЛД2-10	ТЛД1-40
	ДТГ1-0	ДТГ1-10	ДТГ2-40	ТЛД2-0	ТЛД1-10	ТЛД2-40
Доза D, мГр	97,5	0,62	0,33	0,32	0,35	0,17
	57,0	0,59	0,28	0,18	0,13	0,14

Также был проведен эксперимент по синтезу образцов оксида алюминия, допированного европием, методом «combustion synthesis». Варьировались следующие параметры образцов: содержание европия, температура отжига, время отжига. Влияние условий синтеза на образцы оценивали по результатам рентгенофазового анализа (РФА). Установлено, что получаемый непосредственно после синтеза оксид алюминия является аморфным ( $\gamma-Al_2O_3$ ). При одинаковом содержании европия и при одинаковом времени отжига степень аморфности образца уменьшается с увеличением температуры отжига, при этом  $\alpha-Al_2O_3$  не образуется при температурах отжига ниже 1000 °С. При постоянной температуре и времени отжига, образованию  $\alpha-Al_2O_3$  препятствует увеличение содержания европия в образце, что согласуется с литературными данными. Часть полученных образцов была охарактеризована методом рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа (РСМА). Распределение европия на поверхности исследованных образцов равномерное, массовое содержание европия на поверхности исследованных образцов отвечает рассчитанному на этапе синтеза. Установлено, что синтезированные образцы не обладают термолюминесцентными свойствами.

В качестве альтернативного материала для ТЛД выбран тетраборат магния, допированный тербием. В качестве реагентов для синтеза использовались сульфат магния, борная кислота, нитрат натрия и нитрат тербия. Реагенты механически смешивались, затем отжигались в печи при 600 °С в течение 2 ч, 750 °С в течение 2 ч, 835 °С в течение 24 часов. При втором и третьем отжиге в реакционную смесь при перетирании добавлялись небольшие количества нитрата натрия и борной кислоты.





## Теоретическое моделирование химической устойчивости и температуры плавления стеклянных матриц применяемых для захоронения высоко активных отходов

**Сибриков К.А.**

*Студент, 5 курс специалитета*

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет*

*ИМСЭН-ИФХ, Москва, Россия*

*E-mail: [kirillsib6@gmail.com](mailto:kirillsib6@gmail.com)*

На данный момент одной из главных проблем атомной энергетики является накопление большого количества радиоактивных отходов, образующихся на каждом этапе обращения с топливом – от производства и до захоронения. Ввиду развития концепции закрытого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ) в России, отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) подвергается переработке результате которой образуются высокоактивные отходы (ВАО), которые необходимо захоранивать. В соответствии с принципом радиоэквивалентности захораниваемые отходы не должны по активности превышать изъятый из земли радиоактивный материал. Для предотвращения контакта окружающей среды и радиоактивных отходов на время, необходимое для снижения уровня активности до близкого к природному, используются хранилища с многобарьерной системой защиты. В качестве первичного используются стеклянные и минеральные матрицы, в которые диспергируют радиоактивные отходы.

Одним из ключевых требований к таким матрицам является их высокая радиационная стойкость на протяжении всего времени захоронения, которое составляет сотни или тысячи лет в зависимости от состава ВАО. Таким образом невозможно провести только экспериментальную оценку устойчивости матриц. В настоящее время, разрабатываются новые подходы к моделированию радиолитической и химической устойчивости стеклянных матриц с помощью методов молекулярной динамики машинного обучения.

В данной работе разработан подход по оптимизации состава матрицы для иммобилизации высокоактивных отходов на основе машинного обучения. Основываясь на данных о составе матриц из открытых баз данных Sciglass и Altglass, были построены модели, предсказывающие температуры плавления стекол и их химическую стойкость (выщелачивание). С помощью DFT TPSSh def2-TZVP уровня теории и Бейдеровского анализа были рассчитаны квантово-химические свойства связей в оксидных фрагментах, составляющих основу стеклянных матриц. На основе полученных данных был разработан подход, который позволяет подобрать минимальный по температуре плавления состав стеклянной матрицы, наиболее устойчивый к выщелачиванию.





## Изучение новых комплексных соединений перренатов Th(IV), Np(IV, V) и U(VI) с тетрабутилдигликольамидом

*Сиволан А.А., Федосеев А.М.*

*Студент, 3 курс специалитета*

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

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

В данной работе изучено взаимодействие растворов перренатов актининов в разных валентных формах (IV, V и VI) с органическим лигандом тетрабутилдигликольамидом (TBDGA). Комплексообразование в растворе изучали методами экстракции и спектрофотометрического титрования растворов перренатов U(VI) и Np(IV, V) в ацетонитриле. Получены кристаллические комплексы, структуры которых определены методом РСА.

Изучение строения вещества является одной из актуальных и в то же время сложных задач современности. Появление передовых методов исследований и развитие уже имеющихся, а также задействование других, ранее не использовавшихся, классов веществ, помогает изучению и пониманию природы некоторых сложных объектов исследований.

Работа с разными валентными формами актининов сопряжена с рядом трудностей. В среде 1 М HNO<sub>3</sub> Np(IV) не устойчив и медленно окисляется нитрат-ионами даже при комнатной температуре. Известно, что для 1 М HCl окисление происходит очень медленно кислородом воздуха и для 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не происходит вовсе. Np(VI) в растворах довольно устойчив, однако в горячей 1 М HCl может восстанавливаться с заметной скоростью. Для нас довольно интересным представляется изучение поведения актининов в различных степенях окисления с нейтральным некомплексообразующим противоионом. В качестве подобного объекта исследований намного чаще рассматривают перхлораты, нас же заинтересовали похожие, но менее изучаемые перренаты актининов.

Нами было исследовано комплексообразование перренатов актининов в различных валентных формах при экстракции их TBDGA в смеси н-додекана с деканолом-1 (об. отн. 90 : 10, DD+Dec-1). На первом этапе была получена изотерма экстракции HReO<sub>4</sub>. При концентрации кислоты в равновесной водной фазе, равной 0,5 М. Была получена зависимость коэффициентов распределения (D) Np(V), U(VI) при экстракции их TBDGA в DD+Dec-1 от концентрации HReO<sub>4</sub> в равновесной водной фазе. Графики зависимостей линеаризовались в логарифмических координатах, было получено соотношение U(VI) : [ReO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> равное 1 : 2 и Np(V) : [ReO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> равное 1 : 1, что свидетельствует об отсутствии HReO<sub>4</sub> в экстрагируемом соединении. Были получены зависимости коэффициента распределения Np(V) и U(VI) от концентрации TBDGA в равновесной органической фазе. Были получены соотношения Np(V) : TBDGA в экстрагируемом соединении, равное 1 : 3 и U(VI) : TBDGA равное 1 : 2. В экстракционных системах с TBDGA в DD+Dec-1 и Np(IV) наблюдалось образование третьей фазы, что не позволило получить данные о составе экстрагируемого соединения.

Для изучения комплексообразования в растворе было проведено спектрофотометрическое титрование в ацетонитриле. Для всех исследуемых растворов наблюдалось ступенчатое комплексообразование.

В ходе работы были получены кристаллические соединения комплексов перренатов Th(IV), Np(IV), Np(V), U(VI), структуры которых исследованы методом РСА.





## Механизмы сорбции нептуния на торфянисто-подзолисто-глеевой и аллювиальной дерново-глеевой почвах

*Скрылева П.И.*

*Студент, 6 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)*

$^{237}\text{Np}$  – в долгосрочной перспективе один из основных дозообразующих элементов радиоактивных отходов предприятий ядерно-топливного цикла ввиду большого периода полураспада (2.14 млн. лет) и накопления из другого компонента отходов –  $^{241}\text{Am}$ . Нептуний представляет особую опасность из-за присутствия в условиях окружающей среды преимущественно в высокомолекулярной физико-химической форме диоксокатиона ( $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ ). Для прогнозирования миграции нептуния в окружающей среде важно понимание и численное описание его взаимодействия с различными природными объектами. Одним из основных способов взаимодействия является сорбция. Целью данной работы стало определение механизмов сорбции  $\text{Np}(\text{V})$  на образцах почв.

Для получения информации о сорбционном поведении  $\text{Np}(\text{V})$  были рассмотрены зависимости сорбции от pH, времени, ионной силы раствора, данные спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES), термодинамическое моделирование, а также метод последовательного выщелачивания, заключающийся в проведении последовательных обработок образца, на котором сорбирован радионуклид, в порядке усиления условий воздействия. Для последовательного выщелачивания была выбрана модифицированная методика Тессьера с выделением шести фракций, распределение активности радионуклида по которым показывает его подвижность и даёт косвенную информацию о форме нахождения элемента в образце.

Были проведены эксперименты по сорбции  $\text{Np}(\text{V})$  на горизонтах торфянисто-подзолисто-глеевой (ТПГ) почвы (H,  $\text{EL}_{\text{lg}}$ ,  $\text{EL}_{\text{g}}$ ,  $\text{EL}_{\text{CNg}}$ ,  $\text{IBG}_{\text{g}}$ ) и аллювиальной дерново-глеевой почвы (АДГ) (O, AY, B<sub>g</sub>, BD<sub>g</sub>). Горизонты почв различны по минеральному составу, величине pH, содержанию природного органического вещества, вторичных карбонатов, железа, что позволило оценить значимость этих факторов для сорбции нептуния. Установлено, что на расположенных ниже остальных рассматриваемых горизонтов ТПГ и АДГ почв сорбция реализуется по механизму комплексообразования: зависит от значения pH, увеличиваясь в рассматриваемом диапазоне pH (1–8) с 2 до 95 %, подвижное равновесие в системе устанавливается менее чем за неделю. Термодинамическое моделирование с применением подхода смешивания компонентов показало, что на нижних горизонтах преимущественный вклад в сорбцию нептуния вносят минералы железа. Для верхних горизонтов обеих почв с повышенным содержанием природного органического вещества наблюдалось более сложное сорбционное поведение. Постепенное увеличение сорбции в исследуемом диапазоне значений pH наблюдалось на всех верхних горизонтах, однако системы различались как по максимальным достигнутым значениям сорбции (от 50 % для горизонта  $\text{EL}_{\text{g}}$  до 95 % для горизонтов H, O), так и по времени достижения подвижного равновесия (от менее чем одного дня до нескольких месяцев). Объяснением такого сорбционного поведения является восстановление  $\text{Np}(\text{V})$  до  $\text{Np}(\text{IV})$ , что подтверждено данными XANES. Также проведены модельные эксперименты по долговременному взаимодействию нептуния с горизонтами ТПГ почвы в условиях, имитирующих природные (периодическое повышение влажности, температура 8 °C). Распределение активности нептуния по фракциям почвенных горизонтов свидетельствует о разных формах нахождения радионуклида: предпочтительными фракциями практически для всех горизонтов являются легкодоступные (около 60–70 %), однако для верхних горизонтов заметно повышение доли активности нептуния в недоступной фракции (с менее чем 5 % до 20 %).

*Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ, проект № 23-Ш07-04.*



## Предсказание редокс-потенциалов малых органических молекул, используемых в цикле переработки ОЯТ, с применением глубокого обучения

Смирнов М.В., Карнов К.В., Митрофанов А.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: [maksim.smirnov@chemistry.msu.ru](mailto:maksim.smirnov@chemistry.msu.ru)

В настоящее время актуальным направлением развития российской атомной энергетики является повторное использование отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). ОЯТ представляет собой смесь изотопов урана, продуктов деления и трансурановых изотопов. Эти элементы находятся в широком диапазоне степеней окисления (СО) [1].

Для их разделения используют селективное восстановление до требуемых СО при помощи малых органических молекул (до 1000 Да) с определенными значениями редокс-потенциалов. Задача создания быстро работающего алгоритма, предсказывающего редокс-потенциал молекул, может быть решена с помощью машинного обучения [2].

Целью работы является создание алгоритма, который, принимая на входе информацию о молекуле и растворителе, максимально точно предсказывал бы редокс-потенциал в этом растворителе. Было проведено обучение графовой сверточной нейронной сети (GCNN), использующей представление молекул в виде графов (Рис. 1).

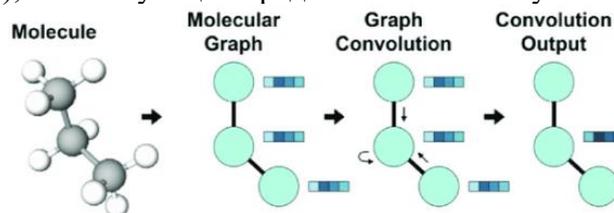


Рис. 1. Агрегирование информации в молекулярном графе в GCNN

Набор данных для обучения состоял из 370 молекул (Рис. 2) с экспериментально определенными окислительными потенциалами молекул (В) относительно каломельного электрода в ацетонитриле.

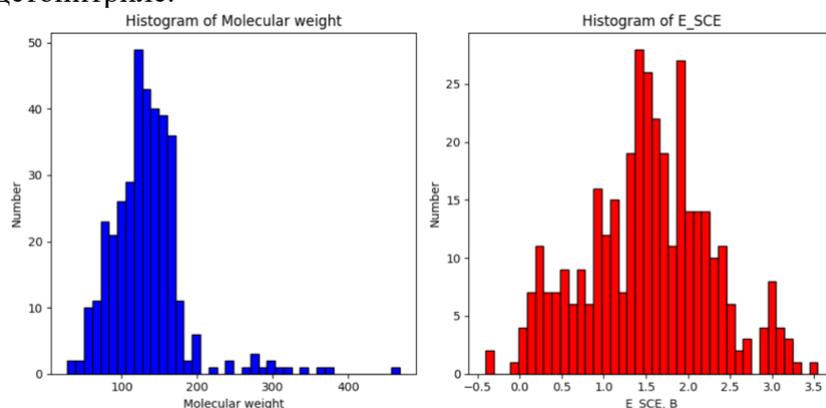


Рис. 2. Гистограммы распределения молекулярной массы и окислительного потенциала малых органических молекул из экспериментального набора данных

Получены следующие значения метрик:  $R^2$  0.72, RMSE 0.42 В. Ведется работа по улучшению качества модели путем применения трансферного обучения с предварительной тренировкой модели на больших объемах теоретических данных.

Смирнов М.В. был персонально поддержан некоммерческим Фондом развития науки и образования «Интеллект».

### Литература

- Смирнов Ю.Б., Габараев Б.А., Черепнин Ю.С. Атомная энергетика XXI века. М., 2013.
- Fedorov R., Gryn'ova G. Unlocking the potential: Predicting redox behavior of organic molecules, from linear fits to neural networks //Journal of Chemical Theory and Computation. 2023. Vol. 19. P. 4796-4814.

## Электрохимическое осаждение никеля в ячейке цилиндрического типа малого объёма

Смирнов М.Н., Шаландин В.Е., Ротманов К.В.

Научный сотрудник

АО «ГНЦ НИИАР», Димитровград, Россия

E-mail: [orip-niiar.ru](mailto:orip-niiar.ru)

Одним из источников бета-излучения на основе изотопа никель-63, выпускаемых АО «ГНЦ НИИАР», является источник типа БН63.С. [1] Внешний вид источника представлен на рисунке 1. Подложка источника представляет собой фольгу из никеля природного изотопного состава, а активная часть, электрохимически нанесенная на подложку, является металлическим слоем никеля, обогащённого по изотопу никель-63.

Несмотря на возможность покрытия активного слоя ультратонким защитным слоем из никеля природного изотопного состава электрохимическим методом, текущая технология не предполагает получения источника закрытого типа. Причиной этого является невозможность герметизации торцов и мест сварки источников без ухудшения характеристик в рамках действующей технологии.

Для решения задачи изготовления источников закрытого типа разработана ячейка с цилиндрическим рабочим объёмом. Никелевый катод находился на боковой поверхности рабочего объёма ячейки, а иридиевый анод – на оси, соединяющей центры оснований рабочего объёма. Важными особенностями, определяющими технологические параметры при работе на данной ячейке, являются её малый объём и превышение катодной площади над анодной. В частности, было отмечено, что:

- из-за высоких внутренних напряжений осаждённое покрытие обладало плохой адгезией к подложке, при деформациях корпуса источника могло отслаиваться;
- задержка пузырьков газа на электродах значительно снижала как количество осаждающегося металла, характеризующегося выходом по току (ВТ), так и равномерность распределения металла;
- из-за малого объёма ячейки концентрация и pH электролита в процессе осаждения могли сильно изменяться.

В ходе работы показана достаточность термической обработки катода с нанесённым покрытием для решения проблемы адгезии.

Проверена возможность изменения катодной плотности тока и температуры, рекомендуемые в литературе [2], с целью повышения выхода по току. Выявлена практическая неприменимость повышения температуры электролита для ячейки цилиндрического типа малого объёма.

Исследовано влияние начальной концентрации никеля и времени осаждения на выход по току. Показано, что выход по току обратно коррелирует со временем проведения осаждения и прямо коррелирует с начальной концентрацией никеля в электролите.

### Литература

1. Каталог радионуклидных источников ионизирующего излучения и препаратов: рекламное издание. — 2-е изд., доп. и перераб. — Димитровград: АО «ГНЦ НИИАР», 2019. — 45 с.
2. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование: учебное пособие. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. — 192 с.

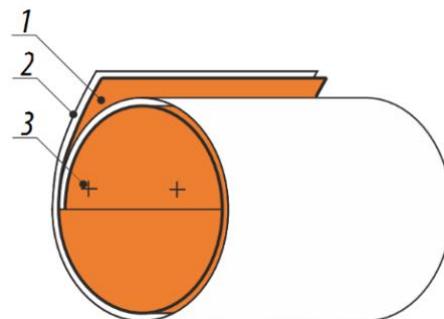


Рисунок 1– Общий вид источника БН63.С [1]:

- 1 — активная часть;  
2 — подложка; 3 — место сварки.

**Растворение  $UO_{2.05}$  в жидкостях биологического значения****Строганов Н.А.**

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [210211rrr@mail.ru](mailto:210211rrr@mail.ru)

При некоторых сценариях выброса техногенных радионуклидов в окружающую среду одной из основных форм их поступления являются топливные «горячие» частицы, основу которых составляет оксид урана. Они представляют значительную опасность для людей в связи с возможностью попадания внутрь организма (преимущественно при дыхании или проглатывании) и в силу содержания в них, помимо урана, целого ряда продуктов деления и активации. Это обуславливает важность исследования закономерностей 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 биологических жидкостей: желудочной, кишечной и легочной, а также для сравнения был проведён эксперимент с 0,01M HCl.

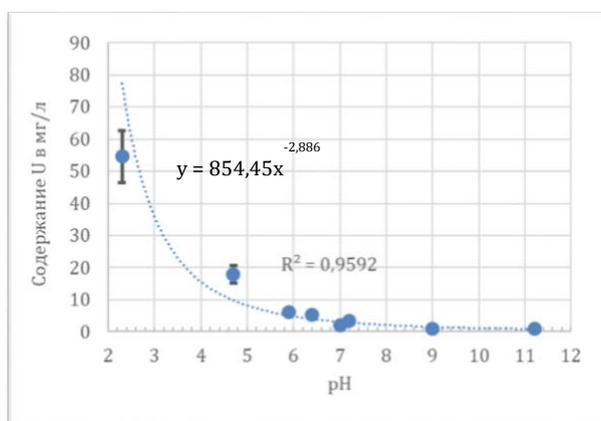


Рис. 1. Зависимость скорости растворения  $UO_{2.05}$  в водном растворе от pH

Для желудочной и кишечной жидкостей, а также HCl, были получены кинетические зависимости, схожие между собой: возрастание концентрации урана в растворе до локального максимума, некоторое падение с дальнейшим медленным возрастанием и выходом на плато. Кинетическая кривая для лёгочной жидкости имеет немного другой вид. Наибольшая скорость достижения максимальной концентрации (30 мин) и выхода на плато (8 ч) наблюдается для HCl, наименьшая – для лёгочной жидкости (8 и 48 ч соответственно). Но в результате повторения этих экспериментов был сделан вывод о том, что наблюдаемые максимумы представляют из себя скорее отклонения от основной зависимости и не имеют физического смысла.

Для исследования влияния pH на скорость растворения  $UO_{2.05}$  в водных средах, был проведён эксперимент по выдерживанию  $UO_{2.05}$  в растворах с разными pH в течение суток (рис. 1). Полученная зависимость близка к описанной в литературе и так же с высокой точностью описывается степенной функцией.

В ходе работы с помощью моделирования в программе Medusa систем, схожих с исследованными, также было показано влияние pH, концентрации кислорода и карбонат-анионов на растворимость диоксида урана в водных растворах.

**Разработка вариативной методики определения Cs-137 в природных водах****Суетина А.К.***Аспирант, 1 год обучения**Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия**E-mail: [annasuetina@mail.ru](mailto:annasuetina@mail.ru)*

Изотоп Cs-137 является одним из наиболее опасных техногенных радионуклидов, что обусловлено его высокой радиоактивностью и способностью замещать калий в биохимических процессах. Период полураспада Cs-137 составляет 30,17 лет [1], что больше, чем у других биологически активных искусственных радиоизотопов, таких как Sr-90 (28,8 лет), Cs-134 (2,06 года), Sr-89 (50,57 сут), I-131 (8,02 сут). Цезий-137 образуется при вынужденном делении тяжелых атомных ядер, в цепных реакциях, которые на современном этапе эволюции Земли связаны с деятельностью человека, а именно с работой атомных реакторов и испытанием ядерного оружия.

Для обеспечения радиационной безопасности населения необходим радиационный контроль природных вод, включая источники водоснабжения, вод контрольно-наблюдательных скважин в санитарно-защитных зонах радиационно-опасных объектов. Пробы воды, подлежащие контролю, имеют сравнительно низкую удельную активность Cs-137 и поэтому для наиболее точной регистрации образцов, приготовленных из проб, необходимо предварительное концентрирование радионуклида. Одним из методов концентрирования является упаривание воды до минимального объема, но данный способ является длительным, трудоемким и не может дать необходимый предел обнаружения. В связи с этим при определении Cs-137 широкое применение нашли методы концентрирования с помощью селективных сорбентов. Требуемый предел обнаружения радионуклида Cs-137 в водах для разных условий составляет от 0,001 до 0,01 Бк/л.

Разработан вариативный метод определения Cs-137 в природных водах с низким пределом обнаружения. Исследовано концентрирование Cs-137 ферроцианидными сорбентами на основе природных и искусственных носителей из проб природных вод различного объема. Показано влияние сорбента на эффективность концентрирования радионуклида, а также типа носителя на эффективность регистрации концентрата на сцинтилляционном гамма-спектрометре и обеспечиваемый совокупностью условий анализа предел обнаружения радионуклида. Выход Cs-137 в концентрат по разработанному методу составил  $98 \pm 2\%$ . При необходимом соотношении объема пробы и массы сорбента метод позволяет определить Cs-137 в природных водах с пределом обнаружения 0,001-0,01 Бк/л.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2023-0013).*

*Выражаю благодарность научному руководителю Ворониной Анне Владимировне за помощь при проведении научно-исследовательской работы.*

**Литература**

1. Моисеев А.А., Рамзаев П.В. Цезий-137 в биосфере. М., 1975.
2. Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Семенищев В.С., Блинова М.О. Способ получения неорганического ферроцианидного сорбента (варианты). Патент на изобретение № 2746194.





**Исследование радиоактивности почв и донных отложений водоёмов на территории  
г. Екатеринбурга  
Султанова У.А.**

*Студент, 2 курса магистратур*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия*

*E-mail: [u.a.sultanova@urfu.ru](mailto:u.a.sultanova@urfu.ru)*

Развитие предприятий ядерно-топливного цикла на Урале привело к изменению естественного фона вследствие техногенного радиоактивного загрязнения. Естественный радиационный фон в пределах Урала обусловлен геолого- геофизическими особенностями территории и определяется природными минералами и горными породами, содержащими естественные радиоактивные элементы, такие как уран-238, торий-232 и калий-40 с дочерними продуктами распада [1].

Северная часть региона находится в зоне влияния Новоземельского полигона ядерных испытаний, средняя и южная часть - ПО МАЯК, где в 1957 году произошла радиационная катастрофа, оставившая после себя Восточно-Уральский радиоактивный след. В сферу взрыва было вовлечено свыше 740 ПБк радиоактивных веществ, которые были рассеяны в окружающей среде по мере прохождения радиоактивного облака. Основную долю радиоактивности формировали: церий-144, ниобий-95, стронций-90, иттрий-90, рутений-106 и цезий-137. Перемещение и осаждение радионуклидов из облака в северо-восточном направлении привело к загрязнению восточной части Урала.

Техногенная экологическая обстановка на территории Свердловской области остается неблагоприятной. Всего на территории г. Екатеринбурга было зафиксировано 199 участков радиоактивного загрязнения с мощностью экспозиционной дозы более 0.6 мкЗв/ч [2]. Такая территория требует проведения реабилитационных мероприятий и углубленных исследований.

Отобрано и проанализировано 20 проб почв и 3 пробы донных отложений водоёмов в местах широкого и частого пребывания местного населения. Элементный состав почв и структурные связи исследованы методами рентгенофлуоресцентного и ИК-спектрометрического анализа. По данным гамма-спектрометрического анализа почвы прибрежных участков водоёмов загрязнены радионуклидом  $^{137}\text{Cs}$  и имеют удельную активность от  $8.5 \pm 0.1$  до  $37.2 \pm 0.7$  Бк/кг. Гамма-активность проб почв обусловлена радионуклидом  $^{40}\text{K}$ , также в пробах присутствует  $^{226}\text{Ra}$ . Проведены исследования активности ила с прибрежных участков водных объектов, которые показали, что наименьшая удельная активность по  $^{137}\text{Cs}$  обнаружена в Верх-Исетском пруду и составила  $10.7 \pm 0.3$  Бк/кг, а максимальная - в озере Шарташ  $28.6 \pm 0.4$  Бк/кг.

*Выражаю благодарность своему научному руководителю Анне Владимировне Ворониной за помощь при проведении научно-исследовательской работы.*

#### **Литература**

1. Радиационная безопасность Урала и Сибири: Материалы науч. практ. конф. / Под ред. В. И. Уткина. ЕС НИО, Екатеринбург: 1997. 103 с.
2. Пискунов Л. И. Ядерный объект за околицей Уральской столицы / Ред. В. И. Уткин. Екатеринбург. Сред.- Урал. кн. изд- во, 1997. 80 с.





## Сравнение экстракционно-хроматографических смол UTEVA, ТВЭКС-ТБФ и ТВЭКС-ФОР

*Тарасовских Т.В., Санникова П.А.*

*Инженер-исследователь*

*ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина», Снежинск, Россия*

*E-mail: [dep5@vniitf.ru](mailto:dep5@vniitf.ru)*

Контроль качества урансодержащих материалов предполагает определение содержания примесных элементов. В настоящее время для этих целей перспективно использовать высокочувствительные методы атомно-эмиссионной спектromетрии и масс-спектриметрии с индуктивно-связанной плазмой.

Уран имеет высокую энергию ионизации и сложный эмиссионный спектр, в связи с чем аналитический сигнал примесных элементов частично или полностью подавляется в процессе измерений. Чтобы преодолеть связанные с этим трудности, необходимо проводить отделение урана от примесей. Для этой цели рекомендуют применять высокоэффективный твердофазный экстрагент UTEVA производства Eichrom Technologies (США), обладающий высокой селективностью по отношению к урану [1].

Чтобы исключить зависимость от зарубежных поставщиков, необходимо подобрать подходящую для отделения урана смолу на российском рынке. Наибольший интерес представляют твердые экстрагенты (ТВЭКСы) на основе различных фосфорорганических соединений: трибутилфосфата (ТБФ), ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК), фосфиноксида разнорадикального (ФОР), тетраоктилдигликольамида (ТОГДА, ТОДГА) и др. [2].

В качестве объектов исследования были выбраны ТВЭКСы, синтезированные российской компанией ООО ГП «Смолы» (г. Москва): ТВЭКС-ТБФ и ТВЭКС-ФОР. В данной работе проводили сравнение сорбционных характеристик указанных ТВЭКСов с твердофазным экстрагентом UTEVA.

Установили, что в качестве аналога зарубежного сорбента UTEVA можно использовать ТВЭКС-ТБФ, но для увеличения сорбционной емкости до сопоставимых показателей необходимо увеличить массу ТВЭКС-ТБФ в 2-2,5 раза.

Провели сравнение химического выхода примесных элементов при использовании UTEVA и ТВЭКС-ТБФ. Сравнение выходов показало, что среди рассматриваемых твердофазных экстрагентов для выделения примесей с целью последующего измерения методом масс-спектриметрии с индуктивно-связанной плазмой подходят обе экстракционно-хроматографические смолы в пределах их сорбционно-емкостных характеристик. Российский твердый экстрагент ТВЭКС-ТБФ обладает идентичными свойствами по отношению к исследуемым примесным элементам.

### Литература

1. Horwitz E.P. Anal. Chim. Acta / Horwitz E.P., Dietz M.L., Chiarizia R., Gatrone R.C., Essling A.M., Bane R.W., Graczyk D. 1992. Vol. 266. P. 25-37.
2. Некрасов Н.А., Милютин В.В., Каптаков В.О. Твердые экстрагенты российского производства для извлечения редкоземельных элементов и актинидов из азотнокислых растворов // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Выпуск 3. Аптиты. 2019. С. 226-229. ISSN 2307-5252.



**Исследование растворимости смешанного карбоната Np(V) состава  $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$** **Тетерин Ю.А.<sup>1,2</sup>, Кузенкова А.С.<sup>1</sup>***Студент, 4 курс специалитета*<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: [teterin02@bk.ru](mailto:teterin02@bk.ru)*

Вопрос развития экологически чистых альтернативных источников энергии, включая атомные электростанции (АЭС), становится все более актуальным в свете дефицита природных энергетических ресурсов. Проблемой, требующей серьезного внимания при эксплуатации АЭС, является необходимость обеспечения безопасного захоронения отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Нептуний является высокорadioактивным элементом, который входит в состав ОЯТ. На сегодняшний день одним из возможных способов захоронения ОЯТ является глубинное захоронение в различных геологических формациях. Для обеспечения безопасности пунктов захоронения необходимо понимание миграционного поведения радионуклидов на молекулярном уровне. Для прогнозирования области миграции Np из хранилищ ОЯТ необходимо знание состава и свойств нептуний-содержащих фаз, определяющих область распространения радионуклида, а также их произведений растворимости ( $K_{sp}$ ). Карбонат-анионы и катионы щелочноземельных металлов являются неотъемлемыми компонентами природных сред. При этом на данный момент термодинамические константы, описывающие растворение карбонатов Np(V), определены только для фаз  $\text{KNpO}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ . Таким образом, целью работы стал синтез фазы смешанного карбоната нептуния с кальцием и исследование его растворимости.

Синтез смешанного карбоната Np(V) с кальцием проводили путем ионного обмена, для которого исходную фазу слоистого  $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$  синтезировали методом химического осаждения из раствора Np(V) в избытке  $\text{NaHCO}_3$ . Полученный осадок отделяли от раствора и помещали в раствор 0,1 М  $\text{CaCl}_2$ . Надосадочный раствор ежедневно меняли в течении 5 дней. Полученная твердая фаза перед растворением была охарактеризована с помощью растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (РЭМ/ЭДС), рентгеновской дифракции (РФА) и спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES, EXAFS). В результате синтеза методом ионного обмена образовался карбонат Np(V) состава  $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ , с I-центрированной орторомбической ячейкой с параметрами  $a = 18.85 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.88 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.34 \text{ \AA}$ .

Для исследования процесса растворения твердую фазу  $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$  поместили в растворы  $\text{NaClO}_4$  с ионной силой 0,01 при pH в диапазоне 7 – 10, предварительно продув их воздухом для насыщения углекислым газом. В процессе растворения значение pH в растворах поддерживалось путем добавления NaOH и  $\text{HClO}_4$  или буфера Tris. Концентрация Np в растворе над осадком определялась методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС), концентрация кальция в растворе определялась методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС), концентрацию  $\text{CO}_3^{2-}$  считали стабильной на протяжении всего эксперимента. Степень окисления нептуния в растворе над осадком  $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$  определяли методом жидкостной экстракции. В результате работы были получены данные по растворимости  $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$  в 0,01М  $\text{NaClO}_4$ , представляющие собой зависимость концентрации нептуния в растворе от значения pH и времени хранения карбоната Np(V) в растворе, а также и рассчитано произведение растворимости.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-73-10056.*



**Сорбция цезия и стронция на бентонитовых глинах различных месторождений****Тонян И.Р.***Аспирант 1 г/о**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [iton612@yandex.ru](mailto:iton612@yandex.ru)*

Захоронения высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) предусматривают наличие защитных инженерных барьерных систем, предназначенных для обеспечения безопасности хранилища на сотни тысяч лет. В качестве одного из барьеров предполагается использовать бентонитовые глины, которые позволяют предотвратить поступление радионуклидов в подземные воды. Высокое содержание в бентоните минералов подгруппы смектита [1] обуславливает их высокую сорбционную способность и низкую водопроницаемость, а также способность запечатать открытые трещины и крупные поры за счет высокой набухаемости. Повышение температуры на границе контейнера с ВАО и барьером обуславливает необходимость изучения сорбции при повышенной температуре.

В работе было изучено взаимодействие цезия и стронция с глинистыми минералами, а также факторы, влияющие на сорбцию: минеральный состав образцов, концентрация радионуклида и состав раствора. Эксперименты проводились на образцах глин месторождений 10 Хутор, Таганское и Кантатское при температурах 25 и 75°C в широком диапазоне рН. Полученные результаты легли в основу термодинамического моделирования.

Цезий взаимодействует с глинистыми минералами по механизму ионного обмена, при котором задействуются центры на базальной поверхности минералов, в межслоевом пространстве, а также высокоселективные центры на краях иллитовых включений. Для стронция, помимо взаимодействия по механизму ионного обмена, также наблюдается сорбция по механизму комплексообразования, протекающая на краевых силанольных и алюмоильных центрах.

Изотермы сорбции цезия на исследуемых образцах показывают существование 2 плато на зависимости, характеризующие существование высокоселективных – края иллитовых включений – и низкоселективных – базальные поверхности – центров. Для зависимости стронция в широком диапазоне концентраций наблюдается одно плато, схожее с взаимодействием цезия на низкоселективных центрах. Концентрации сорбционных центров, полученные при термодинамическом моделировании сорбции цезия при помощи литературных констант были использованы для моделирования сорбции стронция и показали хорошую корреляцию с экспериментальными данными.

В работе показано влияние ионной силы на связывание стронция. При повышении ионной силы, сорбция понижается, что подтверждает взаимодействие по механизму ионного обмена. Повышение температуры не вносит существенных изменений в сорбционные зависимости стронция. Однако, длительное выдерживание образцов при повышенной температуре снижает сорбцию в кислой среде за счет разрушения структуры глины и высвобождения катионов, конкурирующих за сорбцию ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ).

*Работа выполнена в рамках договора №56-НИР-ВНБ-2022-23*

**Литература**

1. Крупская В.В. et al. Особенности сорбции цезия и бентонитовых барьерных системах при захоронении твердых радиоактивных отходов // Горный Журнал. 2016. Vol. 0009. P. 81–87.





## Влияние рН, мочевины и ионной силы на адсорбцию и распределение гуминовых веществ в системе вода/толуол

**Тришкин Г.Н.**

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*E-mail: [trishkin.gleb1@gmail.com](mailto:trishkin.gleb1@gmail.com)*

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой сложные по составу и строению темноокрашенные органические соединения, образующиеся под действием микробов и абиотических факторов окружающей среды. В настоящее время проводятся исследования возможности их использования в сельском хозяйстве в качестве адъювантов, то есть веществ, стимулирующих работу иммунной системы организмов и усиливающих проникновение в корни и листья различных биологически значимых элементов и полезных соединений. рН, ионная сила растворов, а также добавки других органических веществ будут влиять на коллоидные свойства ГВ. В данной работе с помощью меченных тритием ГВ и метода сцинтиллирующей фазы было исследовано влияние рН, мочевины и ионной силы водного раствора на адсорбцию и распределение ГВ в системе вода/толуол.

В работе были использованы ГВ леонардитов и водорастворимое производное лигнина. Тритиевая метка в препараты ГВ была введена с помощью метода термической активации трития. Меченные тритием вещества были очищены с помощью диализа. Для проведения исследований методом сцинтиллирующей фазы готовили растворы [ $^3\text{H}$ ]ГВ с концентрацией 30 мг/л и удельной радиоактивностью 1.23 ГБк/г. Готовили двухфазные системы раствор ГВ/органическая жидкость, где в качестве последней использовали раствор 8 г/л 2,5-дифенилоксазола в толуоле. При исследовании влияния рН значения фактора меняли от 3 до 11. Исследование влияния мочевины проводили в диапазоне концентраций этого соединения от 0.001 до 5 моль/л. Поиск условий, при которых ГВ проявляют наибольшую адсорбцию на границе водный раствор/толуол в присутствии мочевины и солей цинка, проводили в 50 мкмоль/л ацетатном буфере при рН 4, 5 и 6.5, использовали концентрации ацетата цинка 1, 10 и 100 мкмоль/л и мочевины 0.1, 0.5 и 1 моль/л. Осуществление опыта в этом эксперименте проводили согласно плану Бокса–Бенкена, анализ результатов плана проводили с помощью программы «Statistica 10».

Показано, что для водных растворов ГВ коэффициент распределения между водной фазой и толуолом снижается с ростом рН. При этом адсорбция резко уменьшается в области рН ниже 5 и далее практически не меняется вплоть до рН 11.

В области нейтральных значений рН коэффициент распределения ГВ не зависел от концентрации мочевины. Адсорбция ГВ возрастала с увеличением концентрации мочевины в растворе, достигала максимального значения при 0.5 моль/л и далее снижалась.

Анализ плана Бокса–Бенкена показал, что при использовании буферных растворов и солей цинка максимальная адсорбция ГВ наблюдается при рН 4, концентрации мочевины 0.55 моль/л и концентрации ацетата цинка 100 мкмоль/л.

*Работа выполнена в рамках госзадания № 122012600116-4 «Получение и использование радионуклидов и меченных соединений для целей ядерной медицины, изучения биологически значимых процессов и взаимодействия живых организмов с ионизирующим излучением».*





**«Морфологические аномалии пыльцы *V. Myrtillus* в условиях высокой плотности радиоактивного загрязнения»**

**Тюкалова О.М., Шукин М.В., Тележенков А.П**

*Студентка, 3 курс бакалавриата*

*Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии-МВА имени К. И. Скрябина, Москва, Россия*

*E-mail: [tyukalova.olya@inbox.ru](mailto:tyukalova.olya@inbox.ru)*

Опасность накопления *Cs-137* в чернике заключается не только в ослаблении их жизненного потенциала, но и в снижении репродуктивной способности растения, что влечет за собой освобождение экологической ниши в Брянской области в радиоактивно загрязненном регионе [2].

Цель исследования - оценить состояние мужской генеративной сферы *V. myrtillus* в условиях радиоактивного загрязнения Брянской области.

Объект исследования - *Vaccinium myrtillus*. Для решения поставленных задач использовали современные методы исследования - дозиметрический, спектрометрический, микроскопический, описательный, сравнительный и статистический.

Результаты: Показано, что радиационный фон в лесной экосистеме окрестностей села Верещаки Брянской области равен  $0,18 \pm 0,05$  мкЗв/ч. Установлено, что в 20-см слое лесной почвы удельная активность *Cs-137* составила 13317 Бк/кг и около 75 % *Cs-137* от общей активности приходится на 0 – 5 см слой. Максимальное содержание *Cs-137* зафиксировано в листьях черники -  $2097,8 \pm 325,2$  Бк/кг, а минимальное в плодах -  $685,5 \pm 81,1$  Бк/кг.

Пыльца представляет собой мужской элемент цветка - это мужские половые клетки цветущих растений, которые отличаются высокой чувствительностью к действию радиации [1]. Пыльца семейства вересковых формируется в виде тетрады. В Брянской области процент нормальных пыльцевых зерен *V. myrtillus* близок к 40%. Анализ показал, что в условиях радиоактивного загрязнения чаще встречали деформированные, фрагментированные и тератоморфные пыльцевые зерна черники. Низкое качество пыльцы оказывает значительное влияние на формирование структуры плодов *V. myrtillus*. Так, длина и ширина брянских плодов черники статистически значимо меньше подмосковных ягод соответственно на 10 и 14 %. Формирование *V. myrtillus* из семян может обеспечить будущее существование сообщества в изменяющихся условиях окружающей среды. Анализ показал, что данные по семенной продуктивности (в расчете на плод) у *V. myrtillus* из Брянской области меньше на 23,4%.

#### **Литература**

1. Валеева Г.Р. О некоторых факторах накопления химических элементов растениями / Г.Р. Валеева, В.З. Латыпова, Р.И. Винокурова, Е.Р. Иванова // Юг России: экология, развитие. – 2012. – № 2. – С. 63 – 72
2. Еськов Е.К., Еськова М.Д., Шестакова Е.В., Штаюнда Э.Н. Поллютанты и эссенциальные элементы в пыльниках и нектарниках медоносных растений // В сборнике: Охрана окружающей среды – основа безопасности страны. Сборник статей по материалам Международной научной экологической конференции, посвященной 100-летию КубГАУ. Ответственный за выпуск А. Г. Кощаев. ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет имени И. Т. Трубилина», 2022. С. 339-341





**Разработка потенциальных кардиотропных РФЛП на основе «2+1»  
трикарбонильных комплексов технеция-99m с производными жирных кислот**  
**Тюпина М.Ю.,<sup>1,2</sup> Сахоненкова А.П.,<sup>1,2,3</sup> Мирославов А.Е.,<sup>1,2,3</sup> Легин Е.К.<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*

В настоящее время трикарбонильные комплексы одновалентного технеция и рения активно исследуются для разработки новых радиофармпрепаратов, в частности, препаратов на основе жирных кислот, позволяющих изучать метаболические процессы в миокарде. Но на сегодняшний день в клинической практике для этой цели используются дорогостоящие йодсодержащие препараты. Поэтому в нашей работе нами рассматривается подход «2+1», который позволяет синтезировать соединения технеция направленного действия. Ранее нами были проведены эксперименты по получению «2+1» трикарбонильных комплексов технеция-99,99m и рения с N,N'-бидентантными лигандами и модельными соединениями, которые показали образование прочных комплексов [1, 2].

В данной работе мы изучили возможность использования выбранной нами «2+1» системы для введения технеция-99m в молекулы производных жирных кислот.

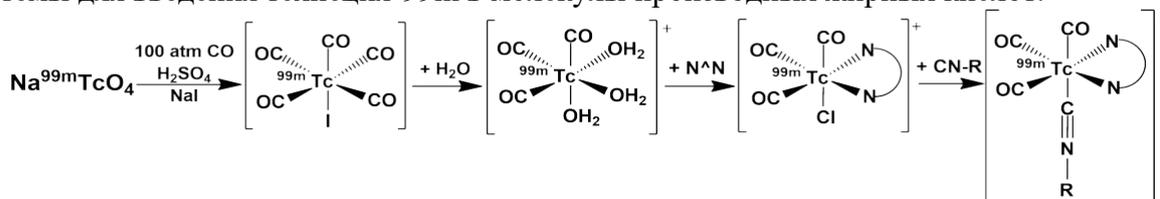


Схема 1. Синтез  $[M(CO)_3(N^N)CNR]^+$ , где  $N^N = 2,2'$ -бипиридин (bipy) или 1,10-фенантролин (phen), CN-R = производная жирной кислоты

Реперные комплексы с технецием-99 и рением охарактеризованы методами ИК, ЯМР спектроскопий и элементным анализом. ИК спектр в области валентных колебаний СО-групп имеет типичную трикарбонильную структуру: три интенсивных полосы в интервале от 2040 до 1940  $\text{см}^{-1}$ . Координация электронодонорной изоцианидной группы подтверждается данными спектроскопии ЯМР и ИК спектроскопии. Изучена устойчивость полученных «2+1» трикарбонильных комплексов к трансхелатированию с гистидином. Чистота полученных комплексов с технеция-99m определялась с помощью ВЭЖ хроматографии. Определено значение липофильности для полученных комплексов.

Таким образом, нами получены и охарактеризованы «2+1» трикарбонильные комплексы технеция-99 и рения с производными жирных кислот и бидентантных лигандов. Установлено, что комплексы устойчивы в спиртовых растворах по отношению к трансхелатированию с гистидином. Полученные комплексы с технецием-99m являются умеренно липофильными. Данные 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., Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Gurzhiy V.V., Sakhonenkova A.P. // Russian Journal of General Chemistry 2022. Vol. 92. P. 69.
2. G.V. Sidorenko, A.E. Miroslavov, M.Yu. Tyupina, V.V. Gurzhiy, A.P. Sakhonenkova, A.A. // Inorganic Chemistry 2023. Vol. 62. № 38. pp. 15593–15604





**Отделение америция от кюрия и РЗЭ с применением гексацианоферрата (III) калия  
Хворостинин Е.Ю., Осин П.А., Куляко Ю.М., Винокуров С.Е.**

*Аспирант, 3 год обучения, м.н.с.*

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

*E-mail: [zhe003@mail.ru](mailto:zhe003@mail.ru)*

Ежегодно из ядерных реакторов извлекается до 10,5 тыс. тонн отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Перед ядерной промышленностью стоит сложная задача по переработке столь большого количества отходов. В ОЯТ присутствуют различные трансурановые элементы и продукты деления, при этом после извлечения полезных компонентов ОЯТ остаются высокоактивные отходы. Несмотря на то, что содержание Am, присутствующего в ВАО, около 0.1%, его долгоживущие изотопы вносят основной вклад в радиоактивность ВАО в долгосрочной перспективе. Долгоживущие изотопы Am могут быть преобразованы в короткоживущие под действием нейтронного облучения. Однако, присутствующие в отходах лантаниды и другие минорные актиниды, в частности Cm, препятствуют технологическому осуществлению этого процесса. По этой причине лантаниды и Cm предварительно необходимо отделять от Am. Процессы отделения Am от лантанидов и Cm, как известно, очень сложны в связи с близкими свойствами 4f- и 5f-элементов. Одними из методов отделения Am от лантанидов являются осадительные. Am от Cm можно отделять путем перевода Am(III) в высшие валентные состояния, в которых его химические свойства резко меняются.

В работе исследована возможность отделения Am(III) от Cm(III) и РЗЭ с применением гексацианоферрата (III) калия. Гексацианоферраты позволяют с одной стороны отделить лантаниды от актинидов в кислых средах, с другой стороны позволяют окислить Am(III) до состояния Am(V) в щелочной среде, в котором его химические свойства отличны от Cm(III), что можно использовать для разделения этой пары. [1]

В рамках данной работы была исследована возможность отделения Am(III) и Cm(III) от РЗЭ с использованием гексацианоферрата (III) калия в среде азотной кислоты. Показано, что в среде 0.1 моль/л  $K_3[Fe(CN)_6]$  и 2.6 моль/л азотной кислоты Am и Cm образуют нерастворимые комплексы с гексацианоферрат(III)-ионом и таким методом можно отделить 54-55 % от исходного содержания Am и Cm от Pr (имитатора фракции РЗЭ). При растворении полученного осадка гексацианоферратных комплексов Am и Cm в 1 моль/л  $H_2SO_4$  показано, что в спектре поглощения полученного раствора отсутствуют линии поглощения Pr(III), а Am находится в форме Am(III). Ранее в нашей работе [1] было показано, что полученный осадок гексацианоферратных комплексов Am при обработке щелочным раствором  $K_3[Fe(CN)_6]$  может быть растворен, а Am в полученном таким образом растворе находится в состоянии Am(V). В данной работе была предпринята попытка получения Am(V) с помощью  $K_3[Fe(CN)_6]$  без предварительного осаждения Am(III) в виде гексацианоферратных комплексов. Было показано, что таким методом Am(III) окисляется до Am(V) лишь наполовину, при этом Am(V) не переходит в раствор. Варьирование параметров процесса окисления, таких как концентрация  $K_3[Fe(CN)_6]$ , концентрация щелочи, время выдержки растворов и температурный режим окисления, не влияют на полноту окисления Am [2].

*Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН.*

#### **Литература**

1. Kulyako Y.M., Trofimov T.I., Malikov D.A. e. a. Behavior of americium in acidic and alkaline solutions of potassium ferri/ferrocyanide// Radiochem. 1993. vol. 5. P. 65-73.
2. Е. Ю. Хворостинин, П. А. Осин, Т. И. Трофимов и др. Новые подходы к выделению и концентрированию америция в высших степенях окисления для фракционирования высокоактивных отходов // Атомная энергия. 2023. т. 134. № 5-6. с. 249-255.





## Иммобилизация отработавшего сульфокатионита с использованием магний-калий-фосфатной матрицы

Чалышева Н.Д., Белова К.Ю., Фимилина С.А.

Младший научный сотрудник

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

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

В рамках реализации проекта «Прорыв» на модуле переработки опытно-демонстрационного энергокомплекса планируется реализовать комбинированную пирохимическую и гидрометаллургическую технологию переработки отработавшего нитридного топлива, на завершающей стадии которой должно быть проведено выделение и разделение Am и Cm методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии [1,2]. При этом отработавший сульфокатионит будет относиться к радиоактивным отходам (РАО), которые должны быть переведены в стабильный компаунд, что будет способствовать максимальной радиоэкологической безопасности для окружающей среды. В настоящее время в качестве перспективного компаунда для иммобилизации данного вида РАО рассматривается магний-калий-фосфатный (МКФ) компаунд.

Цель данного исследования заключалась в оценке возможности иммобилизации отработавшего сульфокатионита с операции разделения Am-Cm в МКФ компаунд.

В работе были приготовлены образцы МКФ компаунда, содержащие до 20 масс. % предварительно насыщенного водой сульфокатионита марки СПС SAC (8%)-50 (ООО «Техносорбент», Россия), в том числе были получены компаунды, содержащие 10 масс. % волластонита  $\text{CaSiO}_3$  (FW-200, Nordkalk) с размером частиц 0,07–0,16 мм в качестве армирующей добавки, как нами показано в работе [3]. Изучены фазовый состав, механическая прочность, устойчивость к термическим циклам замораживания/оттаивания (в диапазоне температур от  $-40$  до  $+40$  °С), водостойкость образцов после 90-дневного погружения в воду и водоустойчивость в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003.

Установлено, что основной фазой полученных образцов МКФ компаунда являлась целевая кристаллическая фаза состава  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – аналога природного минерала К-струвит. В то же время образцы, содержащие только сульфокатионит, имели прочность на сжатие ниже необходимых нормативных требований НП-019-15 к цементному компаунду (не менее 4,9 МПа). При этом введение в состав компаунда 10 масс. % волластонита привело к значительному (в 3–3,5 раза) повышению его прочности на сжатие – около 10 МПа. Кроме того, такие образцы обладали необходимыми водостойкостью и устойчивостью к выщелачиванию как матрицеобразующих компонентов, так и радионуклидов америция и кюрия.

Таким образом, показана возможность иммобилизации до 20 масс. % предварительно насыщенного водой сульфокатионита в МКФ компаунд, показатели качества которого соответствуют требованиям НП-019-15 к отвержденным РАО.

*Исследования выполнены по государственному заданию ГЕОХИ РАН.*

### Литература

1. Хомяков Ю.С., Мочалов Ю.С., Жеребцов А.А. и др. Технологии дожигания Np, Am в быстрых реакторах со смешанным нитридным уран-плутониевым топливом // Атомная энергия. 2022. Том 133, № 1. С. 34-41.
2. Виданов В.Л., Парабин П.В., Гуров Г.Л. и др. «Горячий» тест разделения америция и кюрия методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии // Радиохимия. 2023. Т. 65, № 3. С. 234-239.
3. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф. Магнийкалийфосфатный компаунд для иммобилизации радиоактивных отходов: фазовый состав, структура, физико-химическая и гидролитическая устойчивость // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 1. С. 66-73.



## Гамма-спектрометрия проб почв Полесского государственного радиационного экологического заповедника

**Чересленко Е.О.**

Студент, 4 курс специалитета

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

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

С момента аварии на Чернобыльской АЭС прошло более 35 лет, изучение последствий этой катастрофы не теряют актуальности: резкое повышение радиоактивности среды относительно естественного фонового значения, попадание техногенных радионуклидов в организмы людей вызывали развитие стохастических радиационных эффектов. В первые часы после аварии по направлению ветра разные радионуклиды распространились в газообразной (изотопы иода, радиоактивные инертные газы), твердой (тяжелые осколки деления) и растворимой формах. В северо-восточном направлении распространения оказалась республика Беларусь, а особенно Гомельская область. Сейчас эта область – территория Полесского государственного радиационного экологического заповедника (ПГРЭЗ). Область, относящаяся к ПГРЭЗ, является зоной отселения, для которой планируется рекультивация с целью использования территорий в сельском хозяйстве. Чтобы определить возможность рекультивации почв, необходим анализ степени загрязненности этих районов и оценки рисков миграции нуклидов. В первую очередь, нужно определить радионуклидный состав почвы и запасы «горячих» топливных частиц в этих областях.

Целью работы является первичный анализ почв, отобранных в ПГРЭЗ в 2023 году (рис. 1а): гамма-спектрометрическое определение активностей  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{154}\text{Eu}$  в почвах ПГРЭЗ, поиск «горячих» топливных частиц и определение доли радиоактивности, запасенной в этих частицах.

Методом гамма-спектрометрии определено содержание  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{154}\text{Eu}$  в пяти образцах почв, отобранных в разных местах заповедника.



Рисунок 1а. Места отбора проб почвы

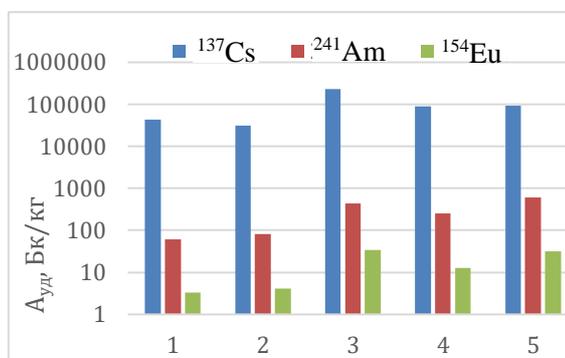


Рисунок 2б. Значения удельной активности нуклидов  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{154}\text{Eu}$  (Бк/кг) в почвах ПГРЭЗ

Наиболее высокие значения удельной активности получены для образцов 3 (дерново-подзолистая почва) и 5 (аллювиальная почва). (Рис. 1б) Также рассчитаны соотношения удельных активностей  $A_{уд}(^{241}\text{Am})/A_{уд}(^{137}\text{Cs})$  во всех образцах, соответственно в %: 0,14; 0,26; 0,19; 0,28; 0,66. Наибольшее значение этого отношения для почвы ПГРЭЗ-5 свидетельствует о наименьшем локальном содержании  $^{137}\text{Cs}$ , следовательно о большей вероятности найти «горячие» топливные частицы.

Планируется поиск «горячих» топливных частиц в образцах, особое внимание уделить пробе ПГРЭЗ-5 с наибольшим значением  $A_{уд}(^{241}\text{Am})/A_{уд}(^{137}\text{Cs})$ , охарактеризовать найденные частицы с помощью РЭМ с РСМА, извлечь частицы, изучить их морфологию, определить соотношение  $A(^{241}\text{Am})/A(^{137}\text{Cs})$  для отдельной частицы.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант No.19-73-20051).

**Модифицированные альгинатные сферы как носители  $Y-90$** **для противораковой терапии****Черных И.Н., Евдокимов А.А.***Аспирант 3 года обучения**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [ivanodino@mail.ru](mailto:ivanodino@mail.ru)*

Рак печени - одно из наиболее опасных онкологических заболеваний, с которыми может столкнуться человек. Его главные особенности это высокий уровень агрессии по отношению к организму и быстрое распространение метастаз. Наиболее эффективным методом лечения рака печени является радиоэмболизация, которая заключается во введении сфер с  $Y-90$  в артерию, питающую опухоль. Главные достоинства метода: безопасное введение в пациента большой дозы и избирательное разрушение опухоли [1]. Альгинатные гидрогели, сшитые ионами двух-трех валентных металлов, являются перспективными материалами для создания на их основе носителей радионуклидов благодаря высокой сорбционной емкости, биосовместимости и легкости управления свойствами получаемых после синтеза изделий [2]. Данная работа посвящена синтезу и модификации сфер на основе альгинатных гидрогелей с целью создания носителей  $Y-90$  для радиоэмболизации.

В ходе работы были синтезированы альгинатные сферы, сшитые  $Ca^{2+}$  и  $Y^{3+}$  и минерализованные фосфатами кальция. Альгинатные сферы получали прикапыванием раствора альгината натрия и щелочной фосфатазы к растворам, содержащим сшивающие ионы. Минерализация заключалась в ферментативном синтезе частиц фосфатов кальция в среде гидрогеля. Полученные сферы миллиметрового размера были охарактеризованы методами оптической и электронной микроскопии. Показано равномерное распределение элементов по образцам методом ЭДС. С целью оптимизации методики синтеза было исследовано поведение щелочной фосфатазы в альгинатном гидрогеле радиометрически по тритиевой метке. Показано, что в течение недели около 70% фермента покидает гидрогелевые сферы и попадает в раствор.

Методом спектрофотометрии была изучена кинетика и изотерма сорбции  $Y$  из раствора  $Y^{3+}$  на альгинатных сферах разного состава. Кинетика сорбции описывается линейным уравнением псевдо-второго порядка. Значения сорбции близкие к предельным достигаются за 5 часов. Сферы, сшитые кальцием, показывают наилучшие результаты по величине сорбции, большие, чем для аналогичных иттриевых сфер, что вероятно связано с ионным обменом  $Ca - Y$ . Минерализация позволяет заметно увеличивать сорбционную емкость материала. Достигнуты значения сорбционной емкости порядка 40 мг/г. Показан необратимый характер сорбции  $Y$  в физиологическом растворе на полученных альгинатных сферах. Методом ЖСС по черенковскому излучению исследована кинетика изотопного обмена  $Y-89 - Y-90$  в альгинатных сферах, сшитых  $Y-89$ . Продемонстрирована высокая скорость процесса, что открывает возможность использования изотопного обмена при «активации» сфер для медицинского применения.

Таким образом, полученные в ходе исследования результаты демонстрируют, что с помощью сорбции и изотопного обмена принципиально возможно получить радиоэмболизаторы на основе альгинатных сфер, содержащих  $Y-90$ .

*Авторы выражают благодарность научным руководителям, в.н.с., к.х.н. Николаеву А.Л. за постановку научной задачи и с.н.с., к.х.н. Гопину А.В за помощь в измерениях и обсуждении результатов.*

**Литература**

1. S. P. Kim, C. Cohalan, N. Kopek, S. A. Enger., Physica Medica, V., 2019, 68, pp. 132-145
2. A. Alrfooh, A. Patel, S. Laroia, Nucl. Med. Mol. Imaging., 2021, V. 55, pp. 162–172



## Установление параметров экстракции уранил-катиона комплексом методов в ходе его экстракции глубокими эвтектическими растворителями

**Черунков П.П., Лексина У.М.**

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: pawel.tcherunkov@yandex.ru

Уран – основной компонент топлива для ядерных реакторов. Отработанное ядерное топливо (ОЯТ) содержит большое количество урана, не подвергшееся превращению. Переработка отработавшего свой срок ОЯТ с целью регенерации урана, извлечения  $^{239}\text{Pu}$  и отделения продуктов деления основывается на окислительно-восстановительных реакциях с последующим экстракционным разделением с применением трибутилфосфата (ТБФ), метилизобутилкетона (гексоном) или аминов. Уран в ходе данных процессов извлекается в своей наиболее устойчивой форме уранил-катиона  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Исследование новых высокоэффективных, экологичных и селективных комплексообразователей для связывания уранил-катиона – проблема, представляющая большой интерес как с технической, так и с фундаментальной точки зрения.

К перспективным экстракционным системам относятся азот- и фосфор-содержащие органические реагенты, такие как четвертичные аммониевые основания (ЧАО) и четвертичные фосфониевые основания (ЧФО), а также глубокие эвтектические растворы (DES – deep eutectic solvents), созданные на их основе.

Глубокие эвтектические растворители (DES) – это перспективный класс простых в синтезе соединений, 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 токсичных растворителей на DES.

В настоящей работе представлены результаты, полученные при экстракции  $\text{UO}_2^{2+}$  из азотнокислых растворов с помощью аликвата-336 и четвертичных дифосфониевых оснований в 3-нитробензотрифториде в сравнении с результатами для новых глубоких эвтектических растворителей различного состава, синтезированных на основе аликвата-336 и гексановой кислоты, четвертичных дифосфониевых оснований и гексановой, декановой кислот (Рис. 1).

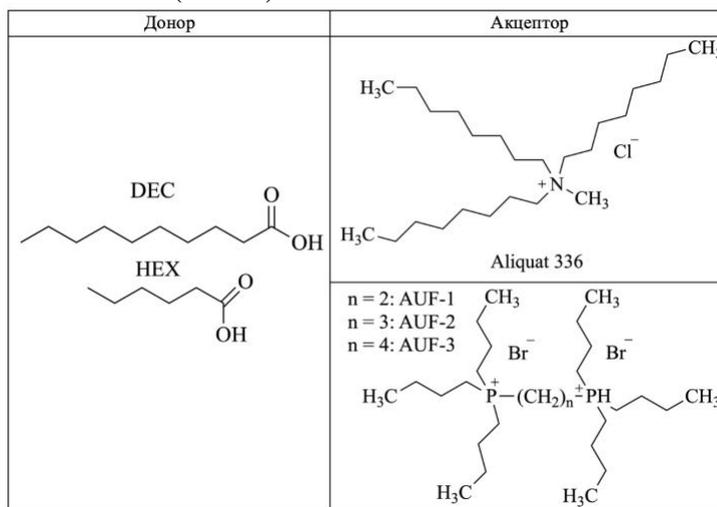


Рис. 1 Состав глубоких эвтектических растворителей

В ходе работы были синтезированы и охарактеризованы DES, проведены серии экстракций уранил-катиона из азотнокислых сред с помощью ЧАО/ЧФО/DES, для всех экстрагентов установлены соотношения  $\text{Me:L}$ , построены изотермы экстракции, выявлена лучшая экстракционная система.



## Электрохимическое осаждение никеля из сульфатного электролита в ячейке ящичного типа

*Шаландин В.Е., Смирнов М.Н., Ротманов К.В.*

*Младший научный сотрудник*

*АО «ГНЦ НИИАР», Димитровград, Россия*

*E-mail: [orip-niiar.ru](mailto:orip-niiar.ru)*

В АО «ГНЦ НИИАР» выпускают источники бета-излучения на основе изотопа никель-63. Источник представляет собой фольгу из никеля природного изотопного состава на которую электрохимически нанесено металлическое покрытие из никеля, обогащённого по изотопу никель-63. Дополнительно радиоактивный слой электрохимически может быть покрыт ультратонким защитным слоем из никеля природного изотопного состава. Источники изготавливаются в электрохимической ячейке ящичного типа с использованием сульфатного бесхлоридного электролита.

Важной технологической характеристикой является скорость осаждения никеля, зная которую можно рассчитать сколько времени потребуется проводить осаждение для получения требуемой активности для активного слоя или требуемой толщины для защитного слоя. Однако при никелировании из электролита на водной основе процесс восстановления никеля будет конкурировать на катоде с процессом восстановления водорода из-за близости их электрохимических потенциалов.

В работе [1] представлена функциональная зависимость выхода по току от катодной плотности тока, температуры и pH электролита, а также косвенно от состава электролита, конструкции ячейки и т.д. Однако данные работы проводились на термостатируемых (подогреваемых) ячейках с растворимым никелевым анодом, и следовательно, с добавлением хлорид-ионов в электролит с целью предотвращения пассивации анодов. Особенности процесса электрохимического производства источников на основе изотопа никель-63 является применение нетермостатируемой ячейки малого объёма с нерастворимым иридиевым анодом и использование бесхлоридного электролита.

В ходе экспериментов определялся прирост массы катода и рассчитывались теоретическая толщина полученного никелевого покрытия и выход по току.

Получившиеся средние значения прироста масс и теоретической толщины слоя линейно зависят от времени осаждения. Угловые коэффициенты этих зависимостей, характеризующие соответствующие скорости осаждения, сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Скорости электрохимического осаждения и выхода по току никеля при различных начальных его концентрациях в электролитах.

Начальная концентрация никеля в электролите, моль/л	0.0516	0.0899	0.1446
Скорость осаждения никеля, мкг/мин	262.16	304.56	310.36
Скорость осаждения никеля, нм/мин	36.81	42.77	43.58
Выход по току, %	72.70	82.78	83.25

Таким образом в ходе работы получены значения выходов по току и скоростей электрохимического осаждения никеля из бесхлоридного сульфатного электролита с pH 5.5 при катодной плотности тока 2.5 мА/см<sup>2</sup> и комнатной температуре. Показано, отсутствие зависимости между выходом по току и временем осаждения. Обнаружено существование прямой корреляции выхода по току с начальной концентрацией никеля в электролите.

### Литература

1. Шанаурин А.В., Шнайдер Е.А., Чернышов А.А., Останин Н.И. Влияние параметров электролиза на выход по току при электроосаждении никеля из сульфатных электролитов // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: материалы Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (Екатеринбург, 16—19 декабря 2014 г.): в 2-х томах. – Екатеринбург: УрФУ, 2015. — Т. 1. — С. 269-270.





## Роль кислоты в экстракции Eu(III), Am(III) и Cm(III) дигликольамидами из нитратных и хлоридных сред

*Шаров В.Э., Костикова Г.В.*

*Аспирант, 1 год обучения*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [sharov.vladislav.4444@gmail.com](mailto:sharov.vladislav.4444@gmail.com)*

В ходе проведенных нами ранее исследований [1] было обнаружено аномальное увеличение коэффициентов разделения ( $\beta$ ) пары Am(III)/Cm(III) при экстракции их N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамидом (TBDGA) из 3–5 М азотной кислоты. С целью определения причины данного явления было более детально изучено экстракционное поведение Eu(III), Am(III) и Cm(III) в нитратных средах и хлоридных средах.

На первом этапе были получены зависимости коэффициентов распределения (D) Eu(III), Am(III) и Cm(III) при экстракции их TBDGA в бензоле, толуоле и хлороформе от концентрации  $\text{HNO}_3$  в равновесной водной фазе. На основании данных зависимостей были определены соотношения  $\text{M}:(\text{NO}_3)^-$  в экстрагируемых соединениях, которые в случае европия и америция были близки к 1:4, что свидетельствует о вхождении 1 молекулы  $\text{HNO}_3$  в состав экстрагируемого соединения, а в случае кюрия – 1:3. Таким образом, аномально высокие значения  $\beta(\text{Am}/\text{Cm})$  в системах с высокой концентрацией кислоты могут быть связаны с различием в составе экстрагируемых соединений.

В качестве систем с меньшей экстракцией кислоты были рассмотрены солянокислые системы. Определение состава экстрагируемых соединений методом сдвига равновесия при экстракции Eu(III), Am(III) и Cm(III) N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамидом (TODGA) в смеси н-додекана с деканолом-1 (об. отн. 90:10) показало, что для всех рассмотренных металлов соотношения  $\text{M}:\text{TBDGA}:\text{Cl}^-$  близки к 1:2:4, что свидетельствует о наличии в составе экстрагируемых соединений 1 молекулы кислоты. При этом не было обнаружено аномально высокого увеличения  $\beta(\text{Am}/\text{Cm})$  с ростом концентрации  $\text{HCl}$  в равновесной водной фазе.

Дополнительно была изучена экстракция Eu(III), Am(III) и Cm(III) TODGA в смеси н-додекана с деканолом-1 (об. отн. 90:10) из растворов  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$  (с добавлением 0,1 М  $\text{HCl}$  для предотвращения гидролиза). В системе с хлоридом натрия для рассмотренных металлов наблюдалось образование экстрагируемых соединений с одинаковыми соотношением  $\text{M}:\text{Cl}^-$ , равным 1:3; в системе с хлоридом алюминия для рассмотренных металлов указанные соотношения были равны 1:4. При экстракции из растворов  $\text{LiCl}$  в экстрагируемых комплексах Eu(III) и Am(III) на один атом металла приходилось 4 хлорид-иона, в то время как в случае Cm(III) – только 3. В указанной системе также наблюдались аномально высокие значения  $\beta(\text{Am}/\text{Cm})$  при высокой концентрации высаливателя в равновесной водной фазе. При экстракции из растворов  $\text{CaCl}_2$  установить составы экстрагируемых соединений методом сдвига равновесия не удалось вследствие высокой конкурирующей экстракции кальция. При этом во всем рассмотренном диапазоне концентраций высаливателя в равновесной водной фазе наблюдались повышенные значения, по сравнению с типичными для систем с дигликольамидами,  $\beta(\text{Cm}/\text{Am})$ .

*Работа выполнена при частичном финансировании Министерства Науки и Высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания ИФХЭ РАН на 2023 год с использованием оборудования ЦКП ИФХЭ РАН.*

### Литература

1. Шаров В.Э., Костикова Г.В. Влияние типа разбавителя на экстракционную способность N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамида по отношению к Eu(III), Am(III) и Cm(III)//Радиохимия, 2023, Т. 65, № 5, С. 418-426.





**Комплексы тербия-161 с селективно направленными лигандами  
простатического специфического мембранного антигена**  
*Шпунтов Д.В.<sup>1,3</sup>, Красников П. А.<sup>2</sup>, Петров С.А.<sup>2</sup>, Зык Н.Ю.<sup>2</sup>, Успенская А.А.<sup>2</sup>,  
Фуркина Е.Б.<sup>1</sup>, Мачулкин А.Э.<sup>2</sup>*

*Студент 3 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*

<sup>3</sup>*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский  
университет), Москва, Россия*

*E-mail: [shpuntov.dv@phystech.edu](mailto:shpuntov.dv@phystech.edu)*

<sup>161</sup>Tb считают перспективным радионуклидом для ядерной медицины благодаря подходящему периоду полураспада ( $T_{1/2} = 6.89$  d), низкоэнергетическому  $\beta^-$  – излучению ( $E_{\beta^-av} = 0.154$  MeV), а также наличию большого количества конверсионных и Оже-электронов энергией  $\leq 40$  keV. Было показано, что по сравнению с <sup>177</sup>Lu, который считается эталоном для таргетной радионуклидной терапии, <sup>161</sup>Tb проявляет повышенную терапевтическую активность. Лютеций используют для терапии онко- и нейроэндокринных заболеваний, в том числе в отношении опухолей предстательной железы – одного из самых распространенных типов онкологии среди мужчин. Простатический специфический мембранный антиген (ПСМА) сверхэкспрессируется при раке предстательной железы (РПЖ), что делает его хорошим маркером для визуализации и терапии. Создание конъюгатов мочевины (способных специфически связываться с ПСМА) с агентами, хелатирующими <sup>161</sup>Tb, дает возможность существенно повысить эффективность лечения рака предстательной железы при минимальном количестве побочных эффектов в сравнении с классической химиотерапией[1,2].

Целью работы являлись синтез комплексов тербия с конъюгатами на основе хелатирующего агента DOTA и высокоселективных лигандов на основе мочевины с пептидными линкерами, направленными на ПСМА, и исследование их стабильности в различных средах: физрастворе, растворах биогенных катионов и сыворотке бычьей крови. Установлено, что весь <sup>161</sup>Tb связывается с DOTA-конъюгатами за 15 минут и менее, оптимальными условиями для синтеза являются pH = 4, концентрация лиганда в растворе 10<sup>-4</sup> моль/л, температура 80°C. Было показано, что в физрастворе и растворах биогенных катионов комплексы стабильны на протяжении 165 часов при температуре 37°C. При исследовании стабильности в сыворотке бычьей крови был выделен конъюгат-лидер, устойчивый к данной среде.

### Литература

1. A. E. Machulkin, R. R. Shafikov, A. A. 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. A. A. Uspenskaya, E. A. 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.





**Конформационный поиск для дизайна органических комплексообразователей радионуклидов в газовой и твердой фазе с помощью алгоритма пчелиной колонии**  
**Яблонский М.Д.**

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*E-mail: [maks618@mail.ru](mailto:maks618@mail.ru)*

Комплексообразование – базовый процесс, лежащий в основе многих областях радиохимической технологии, таких как гидрометаллургия, переработка отработавшего ядерного топлива, создание радиофармпрепаратов. Разработка новых систем осложняется необходимостью работы с радиоактивными металлами. При этом важно минимизировать облучение персонала за счет увеличения доли автоматизации процессов. Для этого можно использовать методы вычислительной химии на базе квантовой химии и искусственного интеллекта.

Ввиду радиоактивности радионуклидов одним из требований к комплексообразователям является их радиационная стойкость. Данное свойство для органических молекул может быть рассчитано на основе квантово-химических вычислений и теории граничных орбиталей Фукуи, что продемонстрировано нами на примере широко используемых в радиохимической технологии дигликольамидов. Однако для того, чтобы описывать реальное поведение малых органических молекул в различных средах и условиях, зачастую необходимо знать набор присутствующих при этих условиях конформаций. В термодинамически равновесной системе молекулы располагаются в некотором наборе конформаций, соответствующих глобальному и локальным энергетическим минимумам. Поиск конформаций квантовохимическими методами вызывает значительные временные затраты. Перспективным является применение различных метаэвристических подходов – подходов, не имеющих строгого обоснования, но для поставленной задачи достигающих приемлемых результатов.

Широким классом метаэвристических подходов являются эволюционные алгоритмы, вдохновленные реально происходящими в природе процессами, из которых можно выделить подкласс, имитирующий поведение различных животных сообществ. Данные алгоритмы получили широкое распространение для задач оптимизации. Одним из популярных эволюционных подходов является алгоритм пчелиной колонии – алгоритм, имитирующий поведение семьи медоносных пчел при поиске нектара, в котором положения с большим количеством нектара ассоциируется с меньшим значением оптимизируемой функции.

На основе алгоритма пчелиной колонии нами был разработан программный код, решающий задачу нахождения глобального и низколежащих локальных минимумов малых органических молекул. Принцип работы алгоритма заключается в представлении энергии конформации молекулы как функции от величины двугранных углов, входящих в молекулу. Проверка результирующего подхода на экспериментальных данных о глобальном и локальных минимумах малых органических молекул показала большое сходство между рассчитанными и литературными конформациями как для молекул в газовой фазе, так и для конформаций в кристаллических структурах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-образовательной школы МГУ «Мозг, когнитивные системы, искусственный интеллект» (проект 23-Ш03-04) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.*





## ПОДСЕКЦИЯ

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Рассматривает теоретические и экспериментальные исследования, посвящённые вопросам:

- термодинамические свойства индивидуальных соединений,
- термодинамические свойства растворов и других многокомпонентных систем, протекающие в них процессы, построение и использование фазовых диаграмм,
- физико-химические свойства материалов,
- гомогенная и гетерогенная кинетика химических процессов в различных средах,
- механизмы некаталитических процессов в различных средах,
- явления, относящиеся к биофизической химии,
- фотохимические процессы,
- поверхностные явления и адсорбция,
- новые методы физико-химических исследований, включая приборную базу.

### 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.*

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.*

Рыжова Оксана Николаевна, *к.пед.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.*



## Особенности комплексообразования и фотоиндуцированная рекоординация бис(аза-18-краун-6)содержащего дибензилиденциклопентанона с катионами щелочных и щелочноземельных металлов

Алаторцев О.А.

Студент, 2 курс магистратуры

Московский физико-технический институт, факультет фотоники, электроники и молекулярной физики, Долгопрудный, Россия

E-mail: [alatorcevoleg3@gmail.com](mailto:alatorcevoleg3@gmail.com)

Различные производные моно- и бис-краун-эфиров рассматриваются в качестве прототипов фотопереключаемых молекулярных устройств, сенсоров для оптического и электрохимического определения катионов металлов [1].

В данной работе исследовались особенности процесса комплексообразования и специфика протекания фотоиндуцированной рекоординации в металлокомплексах различной стехиометрии дитопного бис(аза-18-краун-6)диенона производного циклопентанона **1**. Были рассчитаны спектрально-кинетические параметры исследуемых металлокомплексов **1**, а именно –  $1 \cdot (M^{n+})$ ,  $1 \cdot (M^{n+})_2$ ,  $(M^{n+}) \cdot 1 \cdot (M^{n+})_2$ . (Таблица 1).

Таблица 1. Спектрально-кинетические параметры исследуемых металлокомплексов **1**

Катион	Log[Ks(дм <sup>3</sup> *моль <sup>-1</sup> )]			$\epsilon_a^{\max}/\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$			$\lambda_a^{\max}/\text{нм}$			Радиус катиона/Å
	(1:1)	(1:2)	(1:3)	(1:1)	(1:2)	(1:3)	(1:1)	(1:2)	(1:3)	
H <sup>+</sup>	3.65	3.60	–	36400	45500	–	448	341	–	–
Li <sup>+</sup>	2.10	–	1.30	63400	–	62600	463	–	500	0.68
Na <sup>+</sup>	3.00	–	–0.30	59800	–	73900	459	–	489	0.97
K <sup>+</sup>	3.08	2.70	–	55300	44800	–	459	452	–	1.33
Mg <sup>2+</sup>	3.03	–	1.90	49700	–	54800	456	–	525	0.66
Ca <sup>2+</sup>	3.90	3.05	–	49600	40400	–	453	422	–	0.99
Ba <sup>2+</sup>	4.40	4.10	–	49600	39100	–	447	371	–	1.34

В ходе исследования было обнаружено протекание первой стадии фотоиндуцированной рекоординации в металлокомплексах **1** с катионами Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>. Доказана возможность ингибирования процесса фотоиндуцированной рекоординации в низкотемпературном стекле бутиронитрила. Также установлено, что процесс фоторекоординации протекает в диапазоне не более сотен фс. Расчётные конформационные кривые, описывающие рекоординацию в основном и возбужденном состояниях, свидетельствуют о барьерном характере процесса. Показано, что процесс фоторекоординации сопряжен с процессом изменения сольватной оболочки катиона металла, находящегося в полости азакраун-эфирного остатка **1** (Рисунок 1).

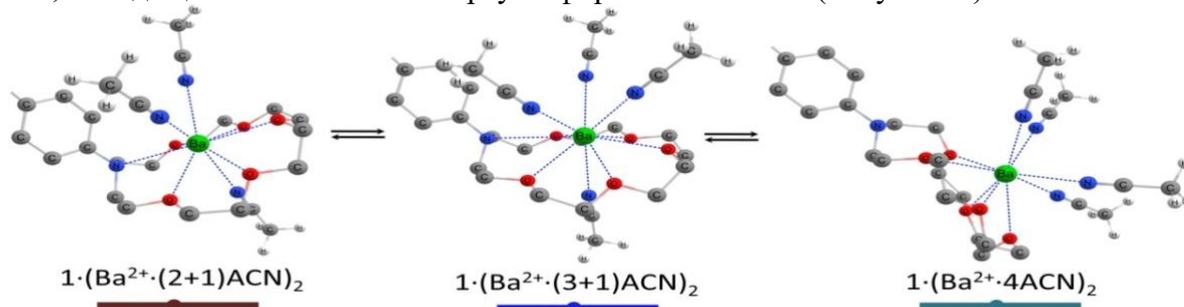


Рис.1 Процесс фоторекоординации на примере комплекса **1** с катионом Ba<sup>2+</sup>. В результате этого процесса «аксиальная» конформация комплекса (слева) переходит в «экваториальную» (справа)

Автор выражает благодарность научным руководителям к.х.н. В. В. Волкову и чл.-корр. РАН, проф. С. П. Громову. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-13-00064.

### Литература

1. Kaur P., Sareen D., and Singh K. Aza crown ether appended hetarylazo dye – single molecular dual analyte chemosensor for Hg<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> // Dalton Trans. 2012. Vol. 41. P. 8767.

**Азид-алкиновое циклоприсоединение с участием арилпропаргиловых эфиров:  
кинетика и особенности протекания в неизотермических условиях****Алешин Р.П.***Аспирант, 1 год обучения**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) широко применяется в медицинской химии для введения в биомолекулы флуоресцентных, аффинных и масс-спектрометрических меток, а также в химии полимеров для создания уникальных материалов, обладающих витримерными свойствами [1–3]. Данная реакция не является региоселективной, и в случае несимметричных алкинов приводит к образованию двух региоизомеров (Схема 1). Известно, что использование катализаторов на основе меди и рутения позволяет значительно повысить селективность реакции, однако особый интерес вызывает разработка «безметаллических» подходов к управлению региоселективностью реакции ААЦ [4].

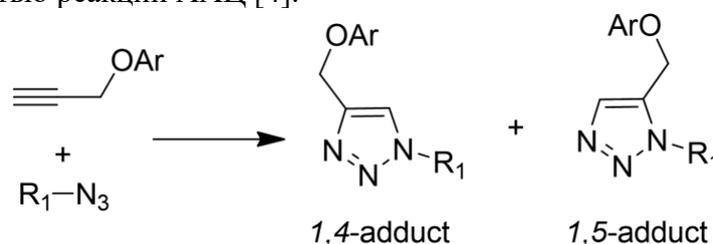


Схема 1. Реакция ААЦ с участием арилпропаргилового эфира

В данной работе было изучено влияние структуры алкил-замещённых арилпропаргиловых эфиров, а также температурно-временных условий проведения реакции на региоизомерный состав продуктов. Для этого было исследовано взаимодействие ряда алкил-замещённых арилпропаргиловых эфиров с 1-азидотетрадеканом в неизотермических условиях. Кинетика реакции была изучена методом дифференциальной сканирующей калориметрии, а состав продуктов был определен с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Оказалось, что соотношение региоизомеров для стерически загруженных арилпропаргиловых эфиров зависит от температурных условий протекания реакции. Дальнейшее исследование показало, что термическая стабильность региоизомеров, образующихся из стерически загруженных арилпропаргиловых эфиров, сильно различается, что приводит к преимущественному разрушению 1,5-аддукта при повышенных температурах и понижению его содержания в продуктах реакции.

*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] Amaral S.P. et al. Accelerated synthesis of dendrimers by thermal azide–alkyne cycloaddition with internal alkynes // *Green Chem*. 2022. Vol. 24. P. 4897–4901.
- [4] Wu Y. et al. Efficient and Regioselectivity-Tunable Metal-Free Polycycloaddition of Activated Azide and Alkynes // *Macromol. Rapid Commun*. 2017. Vol. 38. P. 1600620.





## Структура и реакционная способность водородных комплексов протокатеховая кислота–моносахарид в реакции с 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом

Будникова Е.А.

Аспирантка, 2 год обучения

Донецкий государственный университет,  
химический факультет, Донецк, Россия

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

Целью данной работы является исследование структуры водородных комплексов природной протокатеховой кислоты (ArOH) с моносахаридами (Sacch), а также реакционной способности названных комплексов в реакции с радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH<sup>•</sup>) в водных средах с различным уровнем pH.

Для характеристики синергического эффекта использовали параметры, определенные по начальной скорости реакции фенолов, сахаридов и их смесей с DPPH<sup>•</sup> методом фотоколориметрии:

1)  $SE_{\max}$  – усиление антирадикального действия смеси по сравнению с аддитивным действием фенола и углевода;

2)  $S$  – усиление антирадикального действия смеси по сравнению с действием протокатеховой кислоты, взятой в концентрации, равной сумме концентраций фенола и сахараида в смеси.

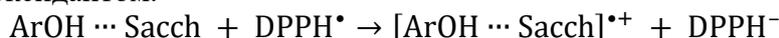
Установлено (Таблица 1), что в кислых средах бинарные композиции протокатеховой кислоты с моносахаридами (галактозой, маннозой) проявляют выраженный антирадикальный синергический эффект в реакции с 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом. Синергические свойства фенольно-сахаридных смесей снижаются с ростом pH среды.

Таблица 1. Эффекты синергизма ( $SE_{\max}$  и  $S$ ) бинарных композиций протокатеховая кислота – моносахарид в реакции с DPPH<sup>•</sup> в водных средах с разным pH

Моносахарид	pH = 2		pH = 7.35		pH = 9	
	$SE_{\max}$ , %	$S$	$SE_{\max}$ , %	$S$	$SE_{\max}$ , %	$S$
глюкоза	23.2±0.9	0.86	9.8±0.4	0.77	4.51±0.18	0.73
галактоза	58.0±1.7	1.11	18.4±0.7	0.83	4.90±0.19	0.73
манноза	41.3±1.4	1.05	12.0±0.4	0.78	4.51±0.18	0.73
фруктоза	24.9±0.9	0.87	9.9±0.3	0.77	3.69±0.11	0.73
сорбоза	28.4±0.9	0.90	8.2±0.3	0.76	3.80±0.11	0.73
арабиноза	17.7±0.7	0.82	3.9±0.12	0.73	1.02±0.05	0.71
ксилоза	21.0±0.8	0.85	5.1±0.2	0.74	1.81±0.06	0.71
рибоза	7.8±0.3	0.75	3.50±0.12	0.72	-(2.09±0.06)	0.69

Примечание. Соотношение фенол–сахарид в растворе 70:30 об % с суммарной концентрацией смеси в буфере с pH 2 –  $5 \times 10^{-3}$  моль/л, в буфере с pH 7.35 –  $5 \times 10^{-5}$  моль/л, в буфере с pH 9 –  $3 \times 10^{-5}$  моль/л

Методами ЯМР-спектроскопии, разностной УФ-спектроскопии и теории функционала плотности показано, что механизм синергизма заключается в образовании межмолекулярных водородных комплексов фенол–моносахарид. Комплексы донорного и донорно-акцепторного типов имеют энергии ионизации ниже, чем у протокатеховой кислоты и, соответственно, активнее взаимодействуют с радикалом по сравнению с исходным антиоксидантом.



Менее реакционноспособны акцепторные ион-молекулярные комплексы с энергиями ионизации выше, чем у реагентов. Синергизм, установленный в фенольно-сахаридных смесях, вызывает особый интерес, так как подразумевает достижение многоцелевого терапевтического эффекта при использовании меньшего количества компонентов смеси, а также снижение числа побочных реакций.





## Исследование применения низкотемпературной короткоциклового адсорбции для очистки гелия от примесей водорода

**Буранбаева М.М.**

*Студентка, 1 курс магистратуры*

*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, Москва, Россия*

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

Гелий ввиду уникальности свойств (низкая температура кипения, сверхпроводимость, сверхтекучесть, инертность, малый молекулярный вес) применяется в различных отраслях промышленности: ядерная и атомная энергетика, комические технологии, электроника, медицина, металлургия.

Уровень производства и потребления гелия позволяет судить о развитости высоких технологий внутри страны, поэтому в контексте современных условий развития науки и техники актуальным является проблема его очистки. Для обеспечения высокой чистоты гелия необходима разработка новых, технологически простых, экономически и энергетически эффективных способов удаления нежелательных примесей.

Известные на сегодняшний день традиционные адсорбционные технологии имеют ряд недостатков. В отличие от традиционной схемы адсорбции десорбция в короткоциклового адсорбции происходит не за счет изменения температуры, а за счет изменения давления [1]. Его сброс и нагнетание осуществляется быстро и лимитируется лишь работой клапанов и его выравниванием. Такое технологическое решение позволяет значительно сократить суммарное время, затрачиваемое на один цикл работы адсорбера. Таким образом, короткоциклового адсорбция является перспективным методом разделения газовых смесей и их очистки от примесей других газов, поскольку в отличие от классических адсорбционных методов является менее затратной по энергии и более оптимизированной по времени [2].

Целью работы является изучение процесса низкотемпературной короткоциклового адсорбции для очистки гелия от следов водорода.

Для достижения поставленной цели проводились исследования динамической емкости адсорбента в зависимости от температуры процесса, требований к очищенному гелию, а также от реального состава очищаемой смеси. Для этого помещали медную U-образную трубку в сосуд Дьюара, в котором благодаря жидкому азоту температура проведения очистки составляла  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Такая температура обусловлена поглощением водорода используемым в качестве катализатора углем и необходимостью снятия тепла адсорбции. Для исследования выбран уголь ООО «Салаватский катализаторный завод», который имеет оптимальные характеристики. Регенерация адсорбентов проводилась под вакуумом, для приближения показателей процесса к промышленным условиям давление поддерживалось на уровне 16 атм.

В работе продемонстрирована перспективность процесса низкотемпературной короткоциклового адсорбции для очистки гелия от водорода.

### Литература

1. Матвейкин В.Г., Погонин В.А., Путин С.Б., Скворцов С.А. Математическое моделирование и управление процессом короткоциклового безнагревной адсорбции. – М.: Издательство Машиностроение-1, 2007. – 140 с.
2. Moran A.A. Limits of small-scale pressure swing adsorption: diss. ... doctor of engineering / Aaron A. Moran. – Cleveland: 2018. – 197 p.





## Использование глубоких эвтектических растворителей для разделения азеотропных смесей

*Володина Н.Ю., Приходько И.В., Самаров А.А.*

*Аспирантка, 3 год обучения*

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [natalya-volodina-2012@mail.ru](mailto:natalya-volodina-2012@mail.ru)*

Одним из ключевых и существенных процессов в химической промышленности является разделение веществ с помощью ректификации. Когда этот метод неприменим, например, для азеотропных смесей или веществ с близкими температурами кипения, используются альтернативные подходы.

В последние годы наблюдается значительное повышение интереса к использованию экстракции как метода разделения и концентрирования. Этот рост обусловлен несколькими факторами. Во-первых, низкие энергетические затраты делают этот процесс экономически выгодным. Во-вторых, высокая степень селективности, достигаемая путем подбора оптимального растворителя для каждой конкретной системы, увеличивает эффективность процесса.

Кроме того, за последние десятилетия были разработаны и внедрены новые подходы и методы для экстракционного концентрирования, основанные на использовании инновационных типов растворителей. Эти новые растворители позволяют отказаться от использования традиционных, но вредных для окружающей среды органических растворителей.

Одним из наиболее известных примеров таких новых растворителей являются глубокие эвтектические растворители. Их использование обеспечивает высокую степень экологической безопасности процесса экстракции, а также увеличивает его эффективность и экономичность.

По своим физическим и химическим свойствам ГЭР схожи с ионными жидкостями, однако отличаются большей биоразлагаемостью и простотой получения. Эти свойства достигаются благодаря тому, что ГЭР представляют собой смеси веществ с гораздо более низкой температурой плавления, чем отдельные компоненты, за счет образования между ними межмолекулярных водородных связей. Использование ГЭР в процессе экстракции соответствует принципам “зеленой” химии, направленной на минимизацию воздействия на окружающую среду.

В данной работе был использован ГЭР состава холин хлорид глицерин (1:2 в мольном соотношении) для разделения азеотропных смесей спирт-сложный эфир при различных температурах (293.15 К, 313.15 К). В качестве спиртов были использованы *n*-пропанол и *n*-бутанол, в качестве сложных эфиров были использованы этилацетат, *n*-пропилацетат, *n*-бутилацетат, *n*-пропилпропионат. Были рассчитаны коэффициенты распределения спиртов и эфиров, а также селективность для каждой системы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00054).*



**Термодинамическое моделирование растворимости фармацевтических препаратов в системе CO<sub>2</sub>-диметилсульфоксид с помощью уравнений состояния****Демченко А.М.<sup>1</sup>, Воробей А.М.<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>*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Москва, Россия**E-mail: [demchenko345@gmail.com](mailto:demchenko345@gmail.com)*

Сульфат салбутамола и гидрохлорид левофлоксацина – широко используемые лекарственные средства, и разработка методов их очистки является актуальной задачей. Сверхкритическая флюидная экстракция является наиболее перспективным методом очистки данных веществ. Среди всех сверхкритических флюидов наибольшее распространение получил CO<sub>2</sub>, так как он имеет легко достижимые значения критической температуры и давления, высокую растворяющую способность, не является токсичным, легкодоступен, а для растворения полярных веществ к нему можно добавить полярные органические растворители. Оптимальные условия проведения сверхкритической флюидной экстракции 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 термодинамических моделей системы CO<sub>2</sub>–диметилсульфоксид (ДМСО) – сульфат салбутамола и CO<sub>2</sub>–ДМСО–гидрохлорид левофлоксацина на основе уравнения состояния (УС) Пенга-Робинсона и Cubic Plus Association (CPA).

В ходе работы был проведен сбор и анализ имеющихся данных по фазовым равновесиям и плотностям двойной системы CO<sub>2</sub>–ДМСО при  $T = 195\text{--}304\text{ K}$  и  $T = 300\text{--}465\text{ K}$  соответственно. Данные о растворимости сульфата салбутамола в данной двойной системе были получены в ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова при  $T=313\text{--}333\text{ K}$  и  $p=8.6\text{--}21.7\text{ МПа}$  (11 точек) ранее в 2022 году. Данные о растворимости гидрохлорида левофлоксацина в системе CO<sub>2</sub>–ДМСО отсутствуют в литературе, поэтому было принято решение получить эти данные совместно с коллегами из ИОНХ РАН методом сверхкритического антисольвентного осаждения.

На основе имеющихся данных сначала была построена термодинамическая модель системы CO<sub>2</sub>–ДМСО, а затем и модель системы CO<sub>2</sub>–ДМСО–сульфат салбутамола. УС Пенга-Робинсона позволило описать растворимость сульфата салбутамола с высокой точностью. Уравнение CPA позволило улучшить описание плотности в системе CO<sub>2</sub>–ДМСО, однако погрешность описания растворимости сульфата салбутамола оказалась больше, чем при использовании УС Пенга-Робинсона. На основе полученных экспериментальных данных были оптимизированы параметры УС Пенга-Робинсона системы CO<sub>2</sub>–ДМСО–гидрохлорид левофлоксацина. Эта термодинамическая модель позволила описать экспериментальные данные с высокой точностью.

Таким образом, в данной работе были построены термодинамические модели систем CO<sub>2</sub>–ДМСО, CO<sub>2</sub>–ДМСО–сульфат салбутамола и CO<sub>2</sub>–ДМСО–гидрохлорид левофлоксацина. Кубическое УС Пенга-Робинсона позволяет описывать данные по растворимости фармпрепаратов, но не объёмные свойства растворов. Модель CPA позволяет описать не только фазовые равновесия с участием твёрдой и газовой фазы, но и плотность флюида.



**Термодинамика адсорбции органических соединений различной геометрии и функциональной принадлежности на поверхности  $sp^2$ -гибридных форм углерода****Дмитриев Д.Н.<sup>1,3</sup>, Яшкин С.Н.<sup>2,3</sup>, Попов А.С.<sup>1</sup>, Пирогов А.В.<sup>1</sup>, Шнигунов О.А.<sup>1</sup>***Студент, 2 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 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 (графит, алмаз, фуллерены, нанотрубки и др.) занимают лидирующее положение в адсорбционной хроматографии благодаря самым высоким показателям структурной селективности и адсорбционной емкости. Именно сочетание высоких химической и термической устойчивостей определяет удобные эксплуатационные характеристики данных материалов в качестве хроматографических сорбентов. В продолжение проводимых нами исследований [1,2], представлял интерес сравнительный анализ величин ТХА различных по электронному и пространственному строению молекул органических адсорбатов, полученных при адсорбции на различных аллотропных модификациях углерода в условиях газовой хроматографии. Кроме того, представляло интерес изучение влияния кривизны и фрактальной размерности поверхности кристаллов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  на ТХА различных классов органических соединений и на характер межмолекулярных взаимодействий «адсорбат-поверхность кристалла фуллерена».

Хроматографические измерения проводили на хроматографах «Хроматэк-Кристалл» и «Хромос» с ПИД в изотермическом режиме в широком интервале температур. Газами-носителями служили гелий и азот. Применяли стеклянные микронасадочные колонки (70 см × 2 мм), заполненные кристаллами фуллеренов (>99.9 %). Пробы адсорбатов вводили в виде разбавленных паровоздушных смесей или растворов в соответствующих растворителях, что позволило выполнить измерения в области предельно малых загрузок поверхности адсорбента (области Генри), с целью исключить латеральные взаимодействия «адсорбат-адсорбат».

В работе впервые определены неспецифический и специфические вклады в общую энергию адсорбции молекул различной геометрии и состава на поверхности  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , а также графитированной термической сажи. Впервые показано, что  $\pi$ -дефицитный характер поверхности фуллеренов обуславливает реализацию дополнительных специфических взаимодействий с адсорбатами, имеющими электронодонорные группы в своем составе. Это является причиной высокой чувствительности поверхности фуллеренов к адсорбции нитро-, циано-, галоген-, оксодержащих сорбатов. Определен интервал структурной селективности поверхности изученных фуллеренов в отношении различных изомеров перечисленных функциональных производных. Также исследованы селективные свойства поверхности фуллеренов в отношении молекул различной геометрии на примере молекул линейного, циклического, гетероциклического и каркасного строения. Новые результаты получены при разделении структурных и геометрических изомеров производных адамантана, характеризующихся большим числом соединений с близкими физико-химическими свойствами.

Также с помощью предложенного нами хроматографического метода оценки «шероховатости» (в единицах фрактальности) поверхности определены особенности геометрии адсорбционного пространства «адсорбат-адсорбент» и показано их влияние на сорбционно-хроматографические свойства изученных углеродных материалов.

**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.*, 2024, Т.73 (в печати).



Моделирование кинетики синтеза жидких углеводородов из CO<sub>2</sub> по пути

## Фишера-Тропша

Закиров К.Е.<sup>1,2</sup>, Старожицкая А.В.<sup>2</sup>

Студент, 6 курс специалитета.

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
ФФФХИ, Москва, Россия.<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия.

E-mail: klimzak@mail.ru

В последнее время активно развивается направление прямого получения жидких углеводородов из CO<sub>2</sub> по пути Фишера-Тропша (модифицированный синтез Фишера-Тропша), в котором в качестве сырья используется смесь углекислого газа и водорода. При этом СО образуется *in situ* в реакторе посредством реакции обратного водяного сдвига. Кинетические модели, разработанные для традиционного синтеза Фишера-Тропша, не позволяют описывать экспериментальные данные, полученные при подаче CO<sub>2</sub>-содержащего сырья. Поэтому на сегодняшний день задача разработки достоверной кинетической модели для модифицированного синтеза Фишера-Тропша является актуальной.

В данной работе разработано математическое описание одностадийного синтеза жидких углеводородов из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в изотермическом реакторе с неподвижным слоем катализатора Fe/K@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в температурном диапазоне 280–320 °С, при давлении 10 бар и соотношения H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> на интервале 2–4 [1].

Для моделирования была адаптирована механистическая модель С. Panzone [2], которая предполагает наличие двух активных центров, на которых последовательно осуществляется реакция обратного водяного сдвига и рост углеводородной цепи.

Значения констант скорости и адсорбции рассчитывались в ходе минимизации суммы квадратов абсолютных отклонений расчетных значений мольных потоков от экспериментальных значений с помощью генетического алгоритма и метода Левенберга-Марквардта.

Предложенная модель с найденными кинетическими параметрами позволила описать массив экспериментальных данных с ошибкой менее 20 % отн. (Рис. 1).

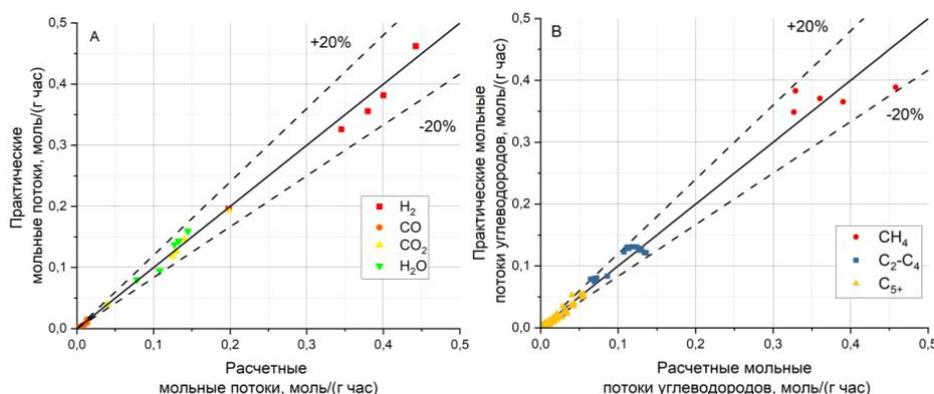


Рис. 1. Графики корреляции экспериментальных и расчетных значений **А**: мольных потоков для H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O; **В**: мольных потоков углеводородов.

T = 300 °С, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 2–4, τ = 2–18 с\*г/мл

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

## Литература

1. Brübach L., Hodonj D., Pfeifer P. Kinetic Analysis of CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Long-Chain Hydrocarbons on a Supported Iron Catalyst // Ind. Eng. Chem. Res. 2022. Vol. 61, № 4. P. 1644–1654.
2. Panzone C. et al. Development and Validation of a Detailed Microkinetic Model for the CO<sub>2</sub> Hydrogenation Reaction toward Hydrocarbons over an Fe–K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst // Ind. Eng. Chem. Res. 2022. Vol. 61, № 13. P. 4514–4533.





## Константы устойчивости комплексов никеля(II) с криптандом[2.2.2] в водных растворах диметилсульфоксида

Католикова А.С.

Студентка, 3 курс бакалавриата

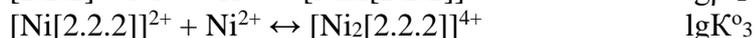
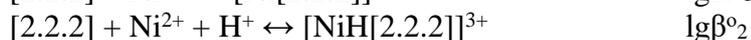
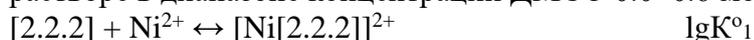
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: [katolikova17@mail.ru](mailto:katolikova17@mail.ru)

Криптант[2.2.2] – это объемный полициклический лиганд, узловые атомы азота которого соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных атома кислорода.

Размещаясь в полости криптанда, катионы *d*-металлов способны образовывать моноядерные комплексы состава 1:1. Проведенные нами ранее исследования устойчивости криптантов никеля(II) в водных растворах этанола, показали, что с ионом Ni<sup>2+</sup> криптант[2.2.2] может образовывать не только моноядерные, но также протонированные и биядерные комплексы [1].

В работе потенциометрическим методом при температуре T=298 К и ионной силе μ→0 определены константы устойчивости моноядерного, протонированного и биядерного комплексов никеля(II) с криптандом [2.2.2] в водно-диметилсульфоксидном растворе в диапазоне концентраций ДМСО 0.0÷0.6 мол.д.:



При обработке результатов титрования учитывали протекание реакций протонирования криптанда[2.2.2.], которые были взяты из работы [2].

Полученное значение константы устойчивости моноядерного комплекса никеля(II) с криптандом[2.2.2] в водном растворе (lgK<sub>1</sub> = 4.58) согласуется с литературными данными [3] (lgK<sub>1</sub> = 4.4 (μ = 0.05 ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub>)). Сведений об образовании в растворе протонированного и биядерного комплексов никеля(II) с криптандом[2.2.2] в литературе не обнаружено, определенные нами значения констант устойчивости данных комплексов в водном растворе составили: lgβ<sub>2</sub><sup>0</sup> = 11.7, lgK<sub>3</sub><sup>0</sup> = 2.5.

Из эксперимента установлено, что устойчивость моноядерного криптата никеля(II) уменьшается с повышением концентрации диметилсульфоксида в растворе, а устойчивость биядерного комплекса возрастает. В области высоких концентраций диметилсульфоксида наблюдается также рост устойчивости протонированного криптата никеля(II).

С помощью литературных данных о растворимости хлорида никеля(II) в смесях вода-ДМСО [4] и значений ΔG<sup>0</sup> переноса хлорид-иона из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель [5] рассчитаны значения энергии Гиббса переноса иона никеля(II) из воды водно-диметилсульфоксидные смеси. Оценка влияния пересольватации реагентов на изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования показала, что упрочнение сольватной оболочки иона никеля(II) в смесях воды и диметилсульфоксида приводит к уменьшению стабильности его моноядерного комплекса с криптандом[2.2.2].

### Литература

1. Исаева В.А., Погодина Е.И., Католикова А.С., Шарнин В.А. // Журн. физич. химии. 2023. Т. 97. № 4. С. 505.
2. Исаева В.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А. // Журн. физич. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 687.
3. Buschman H-J., Cleve E., Schollmeyer E. // J. Coord. Chem. 1997. Vol. 42. P. 127
4. Горбунов А. О., Цырульников Н. А., Тихомирова А. А., Богачев Н. А., Скрипкин М. Ю., Никольский А. Б., Пестова О. Н. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86. № 4. С. 581.
5. Marcus Y. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 9. P. 3880.





## Кинетика сонохимического разложения хелатного комплекса иода в поле действия низких частот

**Кокорин Н.А.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
факультет естественных наук, Москва, Россия

E-mail: [nkokorin074@gmail.com](mailto:nkokorin074@gmail.com)

В предшествующей работе обнаружено, что хелатный комплекс поливинилпирролидона с молекулярным иодом претерпевает обратимое обесцвечивание при смешении с водой [1]. При воздействии на систему низкочастотными виброакустическими колебаниями процесс существенно ускоряется.

Задача данной работы – показать, является ли наблюдаемый эффект следствием понижения активационного барьера реакции, или же он обусловлен другими факторами. Согласно Аррениусу, константа скорости связана с температурой и энергией активации соотношением:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1)$$

В ходе работы нами получена зависимость  $\ln k$  в условных единицах от  $1/T$  в обратных кельвинах (рис. 1). Для получения данных анализировались трижды полученные кинетические зависимости изменения оптической плотности при температурах от 30 до 50 °С с шагом 5 °С.

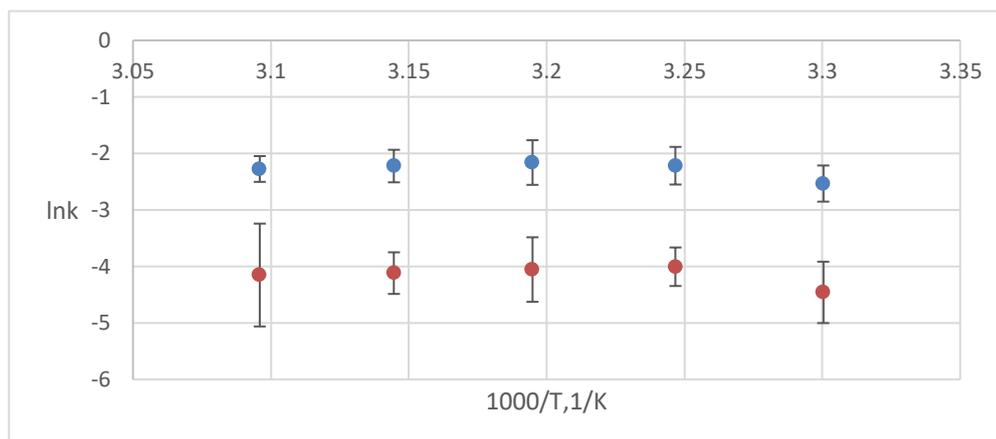


Рис. 1. Зависимость  $\ln k$  от обратной температуры

Характер зависимости обусловлен обратимостью процесса, ввиду чего при температурах выше 40–45 °С длительное существование комплекса в водном растворе попросту невозможно. Тем не менее анализ графиков ясно даёт понять, что производная (т.е. величина активационного барьера) при любой температуре в исследованном диапазоне имеет одинаковое значение для опытной и контрольной проб. Следовательно, исходя из теории активных соударений, рост скорости процесса обусловлен учащением столкновения реагирующих частиц в поле воздействия.

Выражаю благодарность своему научному руководителю – старшему преподавателю каф. физики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Богатову Никите Алексеевичу, за помощь в проведении исследований.

### Литература

1. Кокорин Н. А., Супрамолекулярные комплексы иода в поле низкочастотных виброакустических воздействий // Физико-химия и технология неорганических материалов. Сборник материалов XX российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – 2023. – С. 260–262.





## Константы координационных равновесий в водном растворе ионов никеля(II) и гидразона пиридоксаль-5'-фосфата с L-тирозином

Крайнева О.Д.

Студентка, 3 курс бакалавриата

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

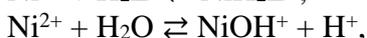
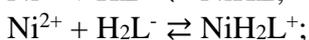
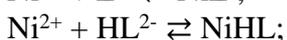
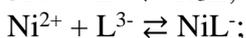
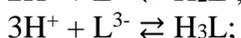
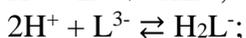
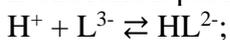
E-mail: [o.kraineva17@mail.ru](mailto:o.kraineva17@mail.ru)

Важную роль в живых организмах играют координационные равновесия. Их изучение позволяет регулировать ряд биохимических процессов и разрабатывать средства борьбы с некоторыми заболеваниями человека. В качестве таких средств могут рассматриваться гидразоны, полученные из пиридоксаль-5'-фосфата и гидразидов биологически активных веществ. В нашей работе потенциометрическим методом определены константы комплексообразования гидразона L-тирозина и пиридоксаль-5'-фосфата с ионами никеля(II) в водном растворе.

L-тирозин является протеиногенной аминокислотой и входит в состав всех известных живых организмов. Входит в состав ферментов, во многих из которых именно ему отведена ключевая роль в ферментативной активности и ее регуляции. Пиридоксаль-5'-фосфат – основная биокаталитически активная форма витамина B<sub>6</sub>, необходим для нормального функционирования центральной и периферической нервных систем. Гидразоны представляют собой продукты конденсации карбонильных соединений и гидразина, и являются сильными хелаторами для ионов металлов, а потому могут использоваться в качестве их сенсоров.

Константы равновесий определялись методом потенциометрического титрования с индикаторным стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Потенциометрическая ячейка объемом 20 мл содержала раствор нитрата никеля, подкисленного хлорной кислотой HClO<sub>4</sub>. В качестве титранта использовался раствор гидразона, частично или полностью нейтрализованный NaOH. Измерения проводились при ионной силе близкой к нулю, температуре 25.0 ± 0.1 °C в интервале pH от 3 до 13. Работоспособность электродов проверялась по буферным растворам.

В системе в рассматриваемом диапазоне pH возможны следующие равновесия:



где L – депротонированный по трем ступеням гидразон.

Обработка результатов титрования проводилась с использованием программы KEV [1]. Полученные логарифмы констант устойчивости комплексов:  $\lg\beta_{\text{NiL}} = 9.44$ ;  $\lg\beta_{\text{NiHL}} = 5.95$ ;  $\lg\beta_{\text{NiH}_2\text{L}} = 3.97$ . В литературе имеются только условные константы присоединения к ионам d-металлов двух молекул гидразонов пиридоксаль-5'-фосфата. Эти константы не учитывают протолитические равновесия лиганда и получены для фиксированного pH, поэтому сравнение полученных констант с литературными не представляется возможным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10009, <https://rscf.ru/project/22-73-10009/>).

### Литература

1. G.A. Gamov, A.N. Meshkov, M.N. Zavalishin, A. Yu. Khokhlova, A.V. Gashnikova, V.V. Aleksandriiskii, V.A. Sharnin // Journal of Molecular Liquids. 2020. Vol. 305. P. 112822. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112822



**Термодинамическое описание систем фенилбензоаты – растворители****Краснощёров А.И., Пестов С.М.**

Аспирант, 3 год обучения

Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия

E-mail: [krasnopyorov13@bk.ru](mailto:krasnopyorov13@bk.ru)

Фенилбензоаты используются в качестве материала для различных оптоэлектронных приборов. Для расширения области практического применения необходима информация о межмолекулярном взаимодействии компонентов как в смесях, так и в системах жидкий кристалл (ЖК) – немезоген (например, растворитель, добавка).

Фенилбензоаты ( $R_1-C_6H_4-COO-C_6H_4-R_2$ ): Н-70,  $R_1 = OC_6H_{13}$ ,  $R_2 = OC_4H_9$ , Н-73,  $R_1 = OC_6H_{13}$ ,  $R_2 = OC_7H_{15}$ , Н-93,  $R_1 = OC_4H_9$ ,  $R_2 = OC_6H_{13}$  - были выбраны в качестве модельных ЖК. Были получены политермы растворимости в растворителях разных классов. В таблице 1 представлены результаты для Н-70 ( $\Delta_{пл.Н^\circ} = 35.0$  кДж/моль), Н-73 ( $\Delta_{пл.Н^\circ} = 29.3$  кДж/моль), Н-93 ( $\Delta_{пл.Н^\circ} = 28.5$  кДж/моль) в виде уравнения (1).

$$-\ln x_1 = b + \frac{a}{T} \quad (1)$$

где  $a = \Delta_p H/R$ , где  $x_1$  – мольная доля ЖК в насыщенном растворе при температуре  $T$  [К],  $R$  – газовая постоянная,  $\Delta_p H$  – энтальпия растворения.

Таблица 1. Энтальпии растворения ЖК

ЖК	Растворитель	a	b	$\Delta_p H^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Н-70	метанол	-7734.50	19.1770	64.3 ± 1.0
Н-70	пропанол-1	-6750.30	17.1470	56.1 ± 1.1
Н-70	пропанол-2	-6102.40	14.7340	50.7 ± 1.0
Н-70	1,4-диоксан	-4576.80	13.3260	38.1 ± 0.5
Н-73	метанол	-6136.80	13.6110	51.0 ± 1.0
Н-73	пропанол-1	-3162.30	5.1573	26.3 ± 0.7
Н-73	пропанол-2	-4873.50	11.3950	40.5 ± 0.5
Н-73	1,4-диоксан	-5806.20	17.6910	48.3 ± 0.7
Н-73	н-гептан	-9309.80	27.5210	77.4 ± 1.2
Н-73	циклогексан	-10324.00	31.9460	85.8 ± 0.9
Н-93	пропанол-2	-11216.00	31.0420	93.2 ± 1.6
Н-93	толуол	-1564.30	2.8439	13.0 ± 0.4
Н-93	ацетон	-5104.20	13.2470	42.5 ± 0.9
Н-93	циклогексан	-4184.70	9.1059	34.8 ± 1.2

Поскольку в большинстве систем  $\Delta_p H^\circ > \Delta_{пл.Н^\circ}$ , в них наблюдаются положительные отклонения от модели идеального раствора, и можно использовать для их описания модель регулярных растворов.

Для выбранных мезогенов была рассчитана растворимость с использованием параметров растворимости Гильдебранда [1] и Хансена [2]. В зависимости от схемы расчёта значения  $\delta$  ЖК лежат в диапазоне  $18.3 \div 19.7$  МПа<sup>0.5</sup>. Проведён сравнительный анализ расчётных методов и было выяснено, что для Н-70 и Н-73 лучшим из рассмотренных растворителей для очистки оказался 1,4-диоксан, а для Н-93 – толуол.

**Литература**

- Hildebrand J., Scott R. L. Regular solutions / Prentice-Hall. Englewood Cliffs, New Jersey, 1962. 200 p.
- Hansen C. M. The three-dimensional solubility parameter—key to paint component affinities // J. Paint Technol. 1967. Vol. 39. P. 104.



## Электронные свойства новых донорно-акцепторных диад на основе планарных и пирамидализованных полиенов

Кудинова Е.И.

Студентка, 4 курс специалитета

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

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

Поиск органических соединений, демонстрирующих полупроводниковые свойства, является одним из актуальных направлений современных исследований по дизайну различных устройств органической электроники. Пирамидализованные (чашеобразные, геодезические) полиены – полициклические ненасыщенные углеводороды с непланарной структурой, углеродный каркас которых состоит из сочлененных шести- и пятичленных циклов. Особенности молекулярного и электронного строения этих соединений открывают перспективы создания органических оптоэлектронных устройств (диодов, солнечных батарей, полевых транзисторов) на их основе. Варьируя различные донорные и акцепторные заместители, можно добиваться необычных химических и электронных свойств, несвойственных другим полициклическим углеводородам, и получать новые органические и гибридные материалы с повышенными электроноакцепторными свойствами и электронной подвижностью.

Бромсодержащие производные бензо[ghi]флуорантена и диинденохризена были получены по четырёхстадийной методике и охарактеризованы методами ВЭЖХ-МС (ХИАД), масс-спектрометрии МАЛДИ и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Синтетическая схема подобрана таким образом, что формирование пятичленных циклов в каркасе геодезических полиенов происходит в ходе реакции твердофазного дегидрофтормирования на поверхности  $\square\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Оптимизирована методика предварительной обработки катализатора для количественной конверсии. Синтезированные бромпроизводные пирамидализованных полиенов были использованы в реакции Ульмана для получения донорно-акцепторных диад, в качестве донора был выбран карбазол. Также для сравнения была проведена аналогичная реакция с бромпиреном. Полученные донорно-акцепторные диады охарактеризованы методами ВЭЖХ-МС (ХИАД), масс-спектрометрии МАЛДИ и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Электронные и электрохимические свойства новых соединений исследованы методами флуоресцентной спектроскопии и циклической вольтамперометрии. 9-(Бензо[ghi]флуорантен-3-ил)-9Н-карбазол демонстрирует высокие квантовые выходы и сольватохромизм. Для объяснения экспериментальных данных проведены квантово-химические расчеты методом TD-DFT.

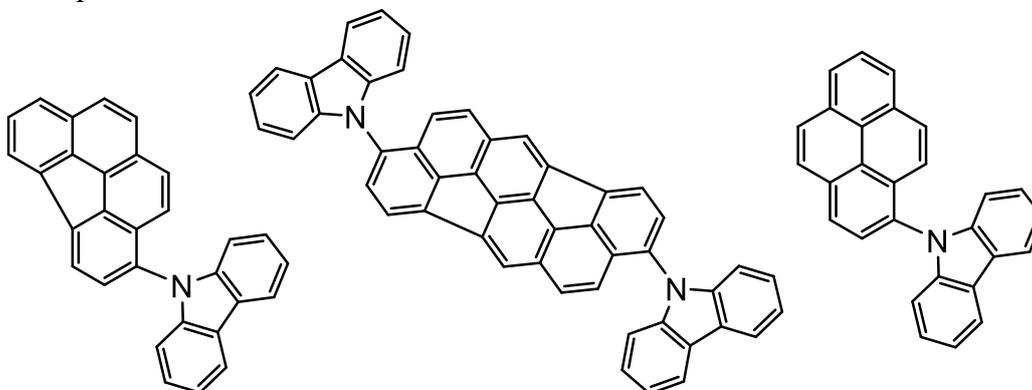


Рис. 1. 9-(Бензо[ghi]флуорантен-3-ил)-9Н-карбазол, 3,9-ди(9Н-карбазол-9-ил)дииндено[4,3,2,1-cdef:4',3',2',1'-lmno]хризен и 9-(пирен-1-ил)-9Н-карбазол

**Фотокаталитическое окисление органических соединений кислородом и озоном в водном растворе***Лапина А.В.<sup>1</sup>, Леванов А.В.<sup>2</sup>, Исайкина О.Я.<sup>2</sup>**Студентка, 2 курс магистратуры**<sup>1</sup>Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Баку, Баку, Азербайджан**<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [alina.lapina2001@gmail.com](mailto:alina.lapina2001@gmail.com)*

При очистке воды различного назначения часто возникает задача удаления из неё растворенных органических примесей. Этого можно достигнуть путем их минерализации, то есть полного окисления органических веществ до диоксида углерода и воды. Если исходить из критерия минимизации отходов процесса, то наиболее предпочтительными окислительными реагентами являются молекулярный кислород и озон. По химической активности озон намного превосходит молекулярный кислород, однако в условиях водоочистки даже озон взаимодействует со многими органическими веществами достаточно медленно, так что окисление практически не происходит. В связи с этим возникает задача разработки эффективных процессов окисления, то есть интенсификации процессов минерализации органических веществ в водном растворе под действием озона и/или молекулярного кислорода [1].

Наиболее распространенным модельным субстратом в таких процессах является щавелевая кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , поскольку ни сама кислота, ни её анионы напрямую не взаимодействуют с молекулами  $\text{O}_3$  или  $\text{O}_2$  [2]. В нашей работе в качестве модельного субстрата использовалась также уксусная кислота, поскольку она является еще более устойчивой к окислению, чем щавелевая [2]. Интенсификация процессов окисления осуществлялась за счет использования гомогенных катализаторов и ультрафиолетового облучения реакционной системы. За ходом процесса следили путем определения скорости выделения из реактора диоксида углерода – конечного продукта окисления органических соединений.

Обнаружено, что в кислых растворах  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  не окисляется под действием озона или при УФ-облучении в присутствии кислорода. При одновременном воздействии  $\text{O}_3 + \text{УФ}$  наблюдается окисление с малой скоростью. Добавление в реакционный раствор ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ , или  $\text{IO}_3^-$  приводит к ускорению минерализации  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  с образованием  $\text{CO}_2$  в процессе  $\text{O}_3 + \text{УФ}$ . Таким образом, указанные ионы могут быть перспективными катализаторами фотохимического озонолиза органических примесей в воде. Также в ходе работы обнаружены катализаторы, при добавлении которых окисление щавелевой кислоты протекает под действием молекулярного кислорода и УФ-излучения (в отсутствие озона), и изучена возможность окислительной деструкции уксусной кислоты.

**Литература**

1. Von Sonntag C., Von Gunten U., Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment. From Basic Principles to Applications. London: IWA Publishing, 2012.
2. Hoigné J., Bader H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II: Dissociating organic compounds // Water Res. 1983. Vol. 17. № 2. P. 185–194.



**Фазовые равновесия в системе  $K^+, H^+ \parallel Ox^{2-}, Cit^{3-} - H_2O$  при 298.15 К****Ло Юнсюй***Студент, 1 курс магистратуры**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [vladimirluo517@gmail.com](mailto:vladimirluo517@gmail.com)*

Различные химические и биохимические процессы требуют знания свойств водных растворов, в том числе и систем, содержащих цитраты и оксалаты щелочных металлов. Свойства водных цитратных растворов необходимы при разработке методов удаления диоксида серы [1] из газовых смесей, свойства водных оксалатных растворов полезны при переработке металлов [2].

Фазовые равновесия жидкость – твердое в тройных системах лимонная кислота – цитрат калия – вода [3] и щавелевая кислота – оксалат калия – вода [4] и в их бинарных подсистемах исследованы в широком температурном интервале. В литературе не найдена информация о фазовых равновесиях во взаимной системе  $K^+, H^+ \parallel Ox^{2-}, Cit^{3-} - H_2O$ .

Цель настоящей работы – получение набора экспериментальных данных о растворимостях и построение сечений фазовой диаграммы взаимной системы  $K^+, H^+ \parallel Ox^{2-}, Cit^{3-} - H_2O$  при 298.15 К.

В ходе работы проверено влияние различных факторов на условия кристаллизации растворов исследуемой системы: время выдерживания исходных смесей, перемешивание, наличие затравки, кислотности. Было показано, что на время достижения равновесия существенно влияет перемешивание исходных смесей, площадь поверхности, на которой происходит зародышеобразование и наличие затравки.

В ходе работы готовили исходные гетерогенные смеси из щавелевой и лимонной кислот, гидроксида калия и воды. Полученные смеси использовали для дальнейших исследований при различных условиях (с перемешиванием, при различном времени выдерживания, с затравкой и др.). После выдерживания приготовленных смесей при заданных условиях отделяли часть раствора для анализа водной фазы; отбирали осадок от маточного раствора, используя метод фильтрации под вакуумом.

Анализ фазового состава осадков проводили методом рентгенофазового анализа (РФА). Концентрации компонентов в насыщенных растворах над осадком устанавливали методами фотометрии пламени, ионной хроматографии и потенциометрического титрования. В ходе работы определяли кислотность жидких фаз с помощью рН-метра.

По полученным в работе данным построили сечение фазовой диаграммы системы  $K^+, H^+ \parallel Ox^{2-}, Cit^{3-} - H_2O$  при 298.15 К в координатах Йенеке.

Показано, что фазовая диаграмма исследуемой системы содержит поля кристаллизации солей  $KH_2Cit \cdot 2H_2O$ ,  $KNOx$  и  $K_2Ox \cdot H_2O$ .

Установлено, что в системе  $K^+, H^+ \parallel Ox^{2-}, Cit^{3-} - H_2O$  возможны метастабильные равновесия, устойчивые в течение длительного срока.

**Литература**

1. E. Bekassy-Molnar, E. Marki, J.G. Majeed. Sulphur dioxide absorption in air-lift-tube absorbers by sodium citrate buffer solution // Chem Eng Process, 2005, 44, 9, 1039–1046.
2. Verma, Ankit; Kore, Rajkumar; Corbin, David R.; Shiflett, Mark B. Metal Recovery Using Oxalate Chemistry: A Technical Review // Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58, 34, 15381–15393.
3. Bianco, P., Perinet, G. 1965. Etude des systèmes ternaires acide citrique, citrate trisodique, eau et acide citrique, citrate tripotassique, eau à 25°C. Thermogravimétrie et étude aux rayons X des composés solides isolés // Bull. Soc. Chim. Fr. 7: 1990–1993.
4. Koppel J., Cahn M. Gleichgewichte im System:  $K_2O-C_2O_3-H_2O$  // Z. Anorg. Chem. 1908, 60, 53–112.



## Долгоживущая фосфоресценция при комнатной температуре тройного комплекса нафталин- $\beta$ -циклодекстрин-циклогексан и ее тушение кислородом

Махров Д.Е.<sup>1,2</sup>, Ионова И.В.<sup>2</sup>, Ионов Д.С.<sup>1,2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), ФЭФМ, Долгопрудный, Россия

<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский институт», отделение «Центр фотохимии» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники, Москва, Россия

E-mail: [makhrov\\_denis2000@mail.ru](mailto:makhrov_denis2000@mail.ru)

Материалы, в которых долгоживущие триплетные состояния могут быть эффективно преобразованы в излучение, в частности, обладающие фосфоресценцией (ФКТ) или замедленной флуоресценцией при комнатной температуре, стали одной из ведущих тематик в химии и материаловедении в последнее десятилетие. Такие материалы могут быть использованы в качестве чувствительных слоев при создании различных датчиков, например, кислорода и температуры [1]. Особый интерес в этой области представляют образующиеся за счет самосборки супрамолекулярные комплексы типа «гость–хозяин»  $\beta$ -циклодекстрина с различными аренами, которые могут обладать длительной ФКТ.

Целью данного исследования стала разработка и изучение нового хемосенсорного материала, содержащего тройные комплексы нафталин- $\beta$ -циклодекстрин-циклогексан (Naph@ $\beta$ -CD@CyH) (рис.1, А). В ходе исследования получена зависимость среднего времени жизни ( $\tau_{\text{ср}}$ ) ФКТ материала от концентрации  $\text{O}_2$  в газовой фазе (рис. 1, Б). По мере удаления кислорода  $\tau_{\text{ср}}$  ФКТ материала увеличивается от  $0.611 \pm 0.002$  с при 21 об. % до  $1.803 \pm 0.001$  с в отсутствие  $\text{O}_2$ . Полученные данные для средних времен жизни могут быть описаны линейной зависимостью Штерна-Фольмера. Значение  $K_{\text{SV}} = 10.32 \pm 0.03$ , а константы динамического тушения ФКТ  $k_q = 5.72 \pm 0.03 \text{ с}^{-1}$ . Предел обнаружения кислорода – 0.03 об. %.

Стоит отметить, что форма кинетических кривых затухания ФКТ комплекса (рис.1, В) в отсутствие кислорода описывается двухэкспоненциальной моделью, в отличие от комплексов в растворах [2]. Этот факт может быть объяснен одним из двух предположений: образованием конфигураций молекул нафталина с различными значениями констант безызлучательных переходов в образцах либо протеканием бимолекулярных процессов в возбужденном состоянии (Т-Т-аннигиляция [2]). В пользу второй гипотезы свидетельствует слабая зависимость кинетики затухания ФКТ от интенсивности возбуждающего света, а также от содержания нафталина (рис.1, Г).

Таким образом, получен и исследован новый материал на основе чисто органических компонентов, обладающий длительным временем жизни ФКТ, который в дальнейшем может быть использован при создании простых и эффективных датчиков для детектирования кислорода.

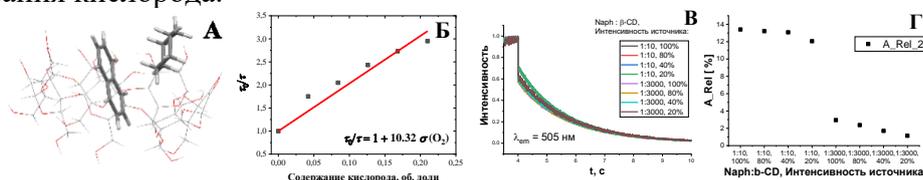


Рис. 1. А Структура Naph@ $\beta$ -CD@CyH, рассчитанная методами ММ в газовой фазе; Б зависимость  $\tau$  ФКТ от концентрации  $\text{O}_2$  в координатах Штерна-Фольмера ( $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ нм}$ ); В Кинетические кривые затухания фосфоресценции Naph@ $\beta$ -CD@CyH в отсутствие кислорода; Г Вклад быстрой составляющей в кинетику затухания ФКТ комплексов

### Литература

1. M.A. Filatov in Quenched-phosphorescence Detection of Molecular Oxygen: Applications in Life Sciences / ed. D.B. Papkovsky, R.I. Dmitriev: RSC, 2018. pp. 91–116.
2. Д.С. Ионов, И.В. Ионова, М.А. Мазалов, М.В. Алфимов Долгоживущая замедленная флуоресценция тройных комплексов нафталин- $\beta$ -циклодекстрин-циклогексан при комнатной температуре // Химия высоких энергий. 2023. Т.57. №2. стр. 91–99.

### Константа скорости реакции 3-амино-1-фенил-2-пиразолин-5-она с пероксильными радикалами 1,4-диоксана

Мигранов А.Р., Якупова Л.Р., Грабовский С.А., Сафиуллин Р.Л.

Аспирант, 1 год обучения

УФИХ УФИЦ РАН, Уфа, Россия

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

Рассмотрено влияние 3-амино-1-фенил-2-пиразолин-5-она (**1a**) (схема 1) на радикально-цепное окисление 1,4-диоксана. За кинетикой реакции следили по скорости поглощения кислорода манометрическим методом с помощью дифференциальной установки. Окисление инициировали 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом при температуре 333 К.

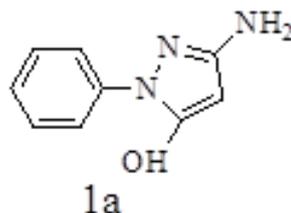


Схема 1. 3-амино-1-фенил-2-пиразолин-5-она (**1a**)

Установлено, что скорость окисления 1,4-диоксана ( $w$ ) в присутствии соединения **1a** снижается. Найдена зависимость  $w$  от концентрации **1a** (рисунок **a**). Для расчета эффективной константы скорости ( $fk_7$ ) реакции пероксильного радикала 1,4-диоксана с **1a** зависимость была преобразована в координатах нижеприведенного уравнения (рисунок **b**):

$$F = w_0 \cdot w^{-1} - w \cdot (w_0)^{-1} = fk_7 \cdot [1a] \cdot (2k_6 \cdot w_i)^{-0.5} \quad (1),$$

здесь  $w_i$  – скорость инициирования,  $f$  – стехиометрический коэффициент ингибирования,  $[1a]$  – начальная концентрация соединения **1a** (в моль  $л^{-1}$ ),  $w_0$  и  $w$  – начальные скорости поглощения кислорода в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно (в моль  $л^{-1} \cdot c^{-1}$ ),  $2k_6$  и  $fk_7$  – константы скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов 1,4-диоксана и на молекулах ингибитора соответственно (в  $л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$ ),  $2k_6 = 10^9$   $л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$ .

Линейная зависимость параметра  $F$  от  $[1a]$  (рисунок **b**) позволила найти эффективную константу ингибирования  $fk_7 = (1.7 \pm 0.1) \times 10^5$   $л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что исследованное соединение является эффективным ингибитором окисления.

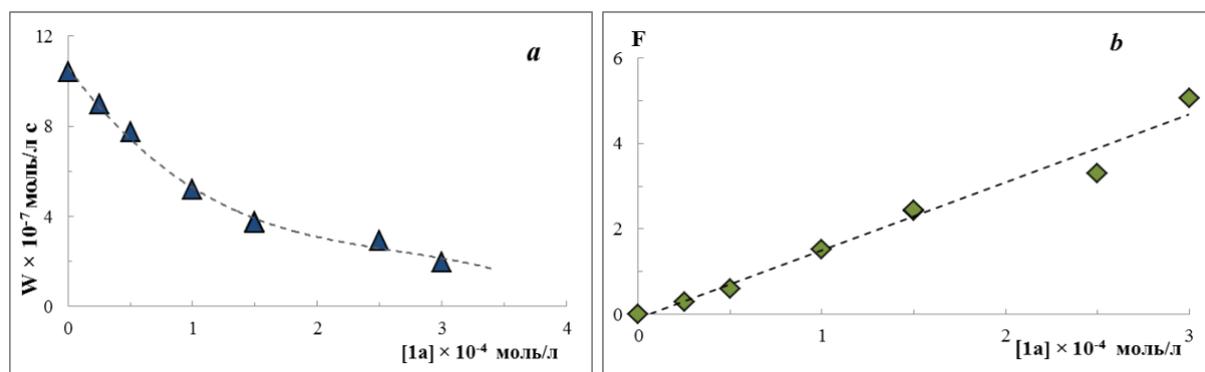


Рис. 1. Зависимость (**a**) начальной скорости окисления 1,4-диоксана от концентрации **1a** и ее преобразование (**b**) в координатах уравнения (1). Условия реакции:

$[1,4\text{-диоксан}] = 10.5$  моль/л,  $w_i = 1.1 \times 10^{-7}$  моль  $л^{-1} \cdot c^{-1}$ , 333 К

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по теме «Реакционная способность молекул, содержащих активный кислород в процессах окисления органических соединений» рег. № НИОКТР 122031400201-0.



## Антирадикальная и синергическая активность пентадигаллоилглюкозы в композициях с мономерными растительными фенолами

Михайлова Н.В.

Студентка, 1 курс магистратуры

Донецкий государственный университет, химический факультет, Донецк, Россия

E-mail: [natasha.mikhaylova.2001@mail.ru](mailto:natasha.mikhaylova.2001@mail.ru)

Целью данной работы является исследование антирадикальной и синергической активности пентадигаллоилглюкозы (PDGG) и мономерных ( $Ar_1OH$ ) форм растительных фенолов в индивидуальном виде и в составе бинарных композиций в реакции с модельным N-центрированным радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH<sup>•</sup>).

Величину синергического эффекта ( $SE$ ) оценивали методом фотоколориметрии по усилению антирадикального действия смеси по сравнению с аддитивным действием фенолов:

$$SE = ((w_{0(\text{смесь})} - w_{\text{адд.}}) / w_{\text{адд.}}) \cdot 100\% = (\Delta w / w_{\text{адд.}}) \cdot 100\%,$$

где  $w_{0(\text{смесь})}$  – начальная скорость реакции DPPH<sup>•</sup> со смесью PDGG и  $Ar_1OH$ , моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>;  $w_{\text{адд.}} = w_{0(Ar_1OH)} + w_{0(Ar_nOH)}$  – величина начальной скорости в предположении, что действие смеси аддитивно, моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>;  $w_{0(Ar_nOH)}$  – начальная скорость реакции DPPH<sup>•</sup> с PDGG при ее молярной концентрации, взятой в смеси, моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>;  $w_{0(Ar_1OH)}$  – начальная скорость реакции DPPH<sup>•</sup> с  $Ar_1OH$  при его молярной концентрации, взятой в смеси, моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Эффект считался зафиксированным, если  $SE > 0$ .

Таблица 1. Эффекты синергизма композиций PDGG с  $Ar_1OH$  в соотношении 90:10 об. % (при суммарной концентрации в смеси  $8.2 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в реакции с DPPH<sup>•</sup> в бензоле

$Ar_1OH$	$w_{0(\text{смесь})}$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$SE_{\text{макс.}}$ %	$S^a$
3-пирогаллолкарбоновая	$2.49 \cdot 10^{-6}$	$58.0 \pm 1.9$	1.43
галловая	$1.71 \cdot 10^{-6}$	$62.2 \pm 1.9$	1.0
сиреневая	$1.87 \cdot 10^{-6}$	$89 \pm 3$	1.09
гентизиновая	$2.85 \cdot 10^{-6}$	$84 \pm 3$	1.66
протокатеховая	$2.45 \cdot 10^{-6}$	$142 \pm 5$	1.43
ванилиновая	$3.84 \cdot 10^{-6}$	$151 \pm 5$	2.24
салициловая	$1.47 \cdot 10^{-6}$	$49.2 \pm 1.5$	0.86
кофейная	$3.43 \cdot 10^{-6}$	$120 \pm 4$	2
феруловая	$3.65 \cdot 10^{-6}$	$137 \pm 4$	2.13
п-кумаровая	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$45.2 \pm 1.5$	1.68
вератровая <sup>b</sup>	$1.89 \cdot 10^{-6}$	$114 \pm 4$	1.1

<sup>a</sup>величина  $S = w_{0(\text{смесь})} / w_{0(Ar_1OH(100))}$  рассчитана при  $w_{0(Ar_nOH(100))} = 1.72 \cdot 10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> в бензоле;

<sup>b</sup>величины  $SE_{\text{макс.}}$  и  $S$  определены при соотношении 95:5 об. % (с суммарной концентрацией фенолов в смеси  $8.2 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>)

Установлено, что бинарные композиции полимерной и мономерных форм растительных фенолов проявляют выраженную антирадикальную синергическую активность в реакции с DPPH<sup>•</sup> в бензоле (как липидоподобном растворителе). Максимальный синергический эффект (более 140 %) характерен для смесей PDGG с протокатеховой и ванилиновой кислотами при соотношении 90:10 об. % соответственно (Таблица 1). Методами квантовой химии и разностной УФ-спектроскопии показано, что результирующий эффект композиций PDGG с мономерными фенолами зависит от реализации двух механизмов синергического действия: первого – образования межмолекулярного H-комплекса между реагентами, проявляющего более высокую антирадикальную активность, чем у исходных соединений, и второго – восстановления окисленных форм более слабого антиоксиданта (мономерного фенола) более сильным антиоксидантом (пентадигаллоилглюкозой). Перспективной синергической композицией с высокой антирадикальной активностью является смесь PDGG с метоксилированной формой растительного фенола (вератровой кислотой).



## Исследование кинетики твердофазной реакции иридия с карбидом циркония

**Никифоров Я.А.**

Аспирант, 1 год обучения

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: [y.nikiforov@g.nsu.ru](mailto:y.nikiforov@g.nsu.ru)

Исследование кинетики твердофазных реакций хотя и является нетривиальной задачей, остается весьма важной областью науки, так как позволяет лучше понять, оптимизировать или разработать процессы формирования материалов. Мы выбрали в качестве объекта исследования систему иридий – карбид циркония, имеющую перспективы применения в ряде высокотемпературных приложений. При температурах выше 1000 °С в данной системе протекает реакция с образованием  $ZrIr_3$  и C [1]. Целью данной работы является исследование кинетики твердофазной реакции иридия с карбидом циркония.

Для достижения поставленной цели диффузионные пары Ir/ZrC выдерживались в инертной атмосфере при заданной температуре (1500, 1550 и 1600 °С) в течение времени от 2 до 16 часов. Полученные образцы охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, а также для каждого образца измерены концентрационные профили с помощью рентгеновской спектроскопии с дисперсией по длине волны.

По изображениям СЭМ была определена средняя толщина слоя продуктов для каждого образца и построены кинетические зависимости (Рис. 1). При 1500 °С скорость роста слоя продуктов контролируется кинетикой реакции на границе  $ZrIr_3/ZrC$ , при 1600 °С — диффузией через слой  $ZrIr_3$ . При этом в последнем случае наблюдается «аномальная» кинетика ( $l \sim t^{1/3}$ ), связанная с ростом зерен интерметаллида. При 1550 °С наблюдается смешанный режим кинетического контроля и аномальной диффузии, в связи с чем наблюдается существенное замедление скорости роста на больших временах. Концентрационные профили, измеренные вдоль толщины слоя продуктов, также качественно подтверждают соотнесение режимов.

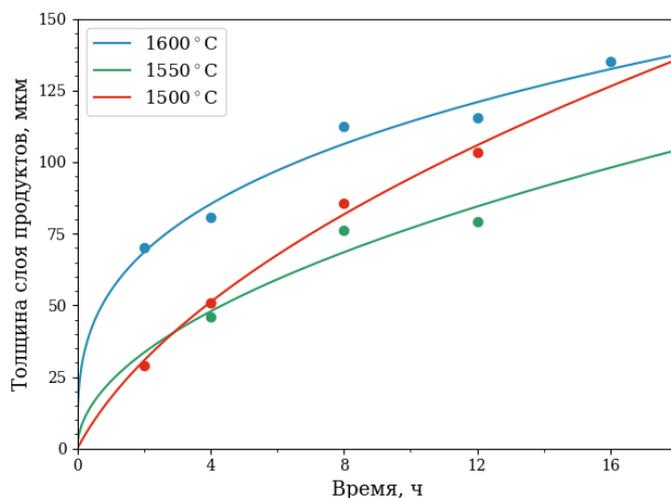


Рис. 1. Средняя толщина слоя продуктов ( $ZrIr_3+C$ ) в зависимости от времени выдержки  
Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ № 23-19-00212.

### Литература

1. Nikiforov Y.A. et al. High-temperature solid-state reaction between zirconium carbide and iridium: New insights into the phase formation // J Am Ceram Soc. 2024. P. 1–13. DOI: 10.1111/jace.19675.

**Эффективный теоретический подход к предсказанию энтальпий образования****Носач Е.А.<sup>1,2</sup>, Розов Т.П.<sup>2,3</sup>, Отлётов А.А.<sup>2</sup>, Миненков Ю.В.<sup>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 химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия**<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [jegor.nosach@gmail.com](mailto:jegor.nosach@gmail.com)*

Энтальпия образования является фундаментальной характеристикой вещества. Её экспериментальное определение для многих веществ является проблематичным, например, из-за сложности их синтеза или неустойчивости. Поэтому большой интерес представляют теоретические методы предсказания энтальпии образования.

Один из широко используемых подходов основывается на составлении реакций с участием целевого вещества и веществ с известными энтальпиями образования [1]. Для каждой из составленных реакций с помощью методов квантовой химии можно рассчитать изменение энтальпии ( $\Delta_r H^\circ$ ), и затем с помощью закона Гесса выразить энтальпию образования целевого вещества ( $\Delta_f H_0^\circ$ ):

$$v_0 \Delta_f H_0^\circ = \Delta_r H^\circ - \sum v_i \Delta_f H_i^\circ$$

Недостатком данного подхода является неопределенность в выборе модельных реакций, как правило, составляемых вручную. Данная работа продолжает наши усилия по автоматизации процесса [2], и позволяет избавиться от произвольности в выборе реакций. Для этого используется формальное описание задачи на языке линейной алгебры, в котором каждому веществу сопоставляется вектор  $\vec{v}$  из его элементов. Тогда условие материального баланса записывается в виде системы уравнений:

$$\hat{A}\vec{c} = \vec{v}_0, \hat{A} = [\vec{v}_1 \vec{v}_2 \dots \vec{v}_n] \quad (1)$$

Решения этой системы составляют аффинное пространство, каждая точка которого соответствует возможной реакции. Так как энтальпия образования не должна зависеть от реакции, используемой для расчета, направление ее градиента (постоянного во всем пространстве) позволяет выявить вещества, вносящие наибольшую ошибку в расчет, а величина позволяет судить о надежности полученного значения. Поэтапное исключение этих веществ из системы (1) позволяет уменьшить градиент. В качестве итогового значения энтальпии образования принимается ее значение в точке, полученной методом наименьших квадратов. Таким образом, задача поиска лучшей реакции сводится к задаче поиска оптимальных реагентов. Формулировка легко обобщается на изодесмические и другие типы реакций путем введения дополнительных условий в систему (1). Описанный метод был протестирован на выборке из 15 полициклических ароматических углеводородов. Средняя абсолютная ошибка (MUE) между предсказанными и экспериментальными значениями составила 1.3 кДж/моль, что находится в пределах химической точности (4.184 кДж/моль).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 24-23-00302). Авторы благодарят Межведомственный суперкомпьютерный центр РАН за предоставленные вычислительные ресурсы.*

**Литература**

1. Wheeler S.E., Houk K.N., Schleyer P.V., Allen W.D. A hierarchy of homodesmotic reactions for thermochemistry // J. Am. Chem. Soc. 2009, Vol. 131, I. 7, P. 2547–2560.
2. Minenkova I.V., Otylotov A.A., Cavallo L., Minenkov Y.V. Gas-phase thermochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons: an approach integrating the quantum chemistry composite scheme and reaction generator // Phys. Chem. Chem. Phys., 2022, Vol. 24, P. 3163–3181.





## Термодинамика испарения и сублимации ряда полиароматических соединений – компонентов для создания OLED-дисплеев

*Нотфуллин А.А., Болматенков Д.Н., Соколов А.А., Балахонцев И.С.*

*Студент, 5 курс специалитета*

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

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

В последние десятилетия стал заметен резкий рост интереса к оптоэлектронным устройствам на основе органических полупроводников (OLED-дисплеи, органические полевые транзисторы (OFET) и фотовольтаика). Столь высокий интерес обусловлен их высокой эффективностью, гибкостью и лёгкостью в сравнении с неорганическими материалами. Уже сегодня органическая оптоэлектроника занимает лидирующие позиции на рынке дисплеев телевизоров, компьютерных мониторов и смартфонов.

Основными двумя материалами, используемыми при изготовлении OLED-дисплеев, являются низкомолекулярные органические соединения (SM-OLED) и полимеры (PLED), обладающие  $\pi$ -сопряжением.

Одним из основных методов создания тонких плёнок для оптоэлектронных устройств, наряду с осаждением из раствора, применяемым для нанесения полимеров, является нанесение из паровой фазы, используемое в производстве тонких плёнок на основе низкомолекулярных органических соединений. Преимуществами парофазного осаждения являются лучшие электролюминесцентные характеристики и долговечность образующихся тонких плёнок, отсутствие ограничений по растворимости, возможность нанесения покрытий с легирующими добавками и многослойных покрытий [1].

Однако, несмотря на большое распространение данного метода, подбор параметров нанесения плёнок, к числу которых относится скорость роста пленки, является эмпирическим. Для оптимизации процессов физического осаждения веществ из паровой фазы необходима информация об их термодинамических характеристиках испарения/сублимации, таких как давление пара и энтальпия испарения/сублимации.

Большинство экспериментальных методов имеет ограниченную применимость для измерения давлений паров полиароматических соединений, вследствие их низкой летучести. Анализ литературы показал наличие ограниченного числа экспериментальных данных по этой теме. В данной работе были получены экспериментальные значения давлений пара и энтальпий испарения и сублимации ряда ароматических соединений и проведена оптимизация процедуры получения тонких плёнок на их основе. Экспериментальные измерения проводились с помощью недавно разработанного в нашей лаборатории метода термогравиметрии-сверхбыстрой сканирующей калориметрии (TG-FSC) [2], позволяющей измерять сверхнизкие давления паров.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10014).*

### Литература

1. Bauri J., Choudhary R. B., Mandal G. Recent advances in efficient emissive materials-based OLED applications: a review // J. Mater. Sci. 2021. P. 1–30.
2. Buzyurov A. V., Nagrimanov R. N., Zaitsau D. H., Mukhametzyanov T. A., Abdelaziz A., Solomonov B. N., Schick C. Application of the Flash DSC 1 and 2+ for vapor pressure determination above solids and liquids // Thermochim Acta. 2021. Vol. 706. P. 179067.





## Исследование межмолекулярных взаимодействий в бинарных системах бутилацетат-дибутилфталат и бутилацетат-диоктилфталат

*Д. И. Полевицков, В. В. Лоскутов*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Марийский государственный университет, Лаборатория конструирования и  
производства керамических изделий микроэлектроники, Йошкар-Ола, Россия*

*E-mail: [referralforme005@gmail.com](mailto:referralforme005@gmail.com)*

Дибутилфталат (ДБФ) –  $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$  и ди-(2-этилгексил)-фталат, также известный как диоктилфталат (ДОФ) –  $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$  являются обширно используемыми жидкими пластификаторами при производстве многочисленных полимерных материалов, в частности при обработке поливинилхлорида [2], клеев [3], пленочных покрытий на основе целлюлозы [3,4]. Бутилацетат (БА) также играет важную роль в полимерной индустрии в качестве растворителя, благодаря его способности эффективно растворять широкий спектр полимеров и смол, при этом обладая относительно низкой токсичностью и хорошей испаряемостью.

Экспериментальные данные о термодинамических свойствах смесей органических жидкостей используются в качестве качественного и количественного руководства для понимания молекулярных взаимодействий между компонентами смеси, расширения теоретических моделей, а также в обрабатывающей промышленности. Учитывая, что такие молекулы зачастую полярные, большое значение имеют избыточные свойства бинарных смесей пластификаторов и растворителей, демонстрирующие отклонение от свойств идеального раствора. Эти свойства предоставляют ценную информацию о взаимодействиях и совместимости между пластификатором и растворителем, которые могут непосредственно влиять на поведение полимерного материала. Понимая эти отклонения свойства и оптимизируя их, можно добиться лучшей дисперсии, улучшенных механических характеристик, оптических свойств и общей совместимости между пластификатором, растворителем и полимером.

Данное исследование имеет цель углубить знания о характере взаимодействий между растворителем и пластификаторами, что позволит более тщательно подходить к обработке полимеров.

В данной работе описаны экспериментальные значения плотности, показателя преломления, вязкости, избыточного молярного объема, отклонения показателя преломления, отклонения вязкости коэффициента объемного расширения, молекулярной рефракции и ее отклонения для бинарных смесей ДБФ и ДОФ с растворителем БА, а также чистых жидкостей, в полном диапазоне соотношения мольных долей компонентов в температурном интервале 288–308 К.

Полученные отклонения свойств в изучаемых системах определенно демонстрируют значимость диполь-дипольных или диполь-индуцированных дипольных взаимодействий разноименных молекул между собой.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) № 075-01252-22-03 от 26.10.2022.*

### Литература

1. Krauskopf, L. G. Plasticizer structure/performance relationships. / L. G. Krauskopf // Journal of Vinyl and Additive Technology – 1993. – Vol. 15. – №3. – PP. 140–147.
2. Cadogan, D. F. Plasticizers. / D. F. Cadogan, C. J. Howick. – Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Wiley, 2000. – Vol. 10 – PP. 766–798.
3. Chemical Analysis of Contaminants in Sediments. / M. Petrovic, E. Eljarrat, S. Diez [et al] – Sediment Quality and Impact Assessment of Pollutants, 2007. – PP. 99–100.
4. Wojciechowska, P. The Effect of Concentration and Type of Plasticizer on the Mechanical Properties of Cellulose Acetate Butyrate Organic-Inorganic Hybrids. / P. Wojciechowska //Recent Advances in Plasticizers. – 2012. – PP. 141–164.



**Получение гидрата фреона из снежной массы в органической матрице****Решетникова В.Р.<sup>1</sup>, Стручкова Н.В.<sup>1,2</sup>***Студентка, 1 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*Северо-Восточный Федеральный университет имени М.К.Аммосова, институт естественных наук, Якутск, Россия*<sup>2</sup>*Институт физико-технических проблем Севера имени В.П.Ларионова, отдел материаловедения, Якутск, Россия**E-mail: [yikiresh2005@gmail.com](mailto:yikiresh2005@gmail.com)*

Газовые гидраты формируются из воды и неполярных газов при определенных термобарических условиях, в частности, существующие в природе гидраты природного газа (метана) образуются и устойчиво существуют только при пониженных температурах и высоких давлениях [1]. Помимо гидратов углеводородных газов существует класс гидратов фреонов, формирование которых происходит при относительно высоких температурах и низких давлениях. Именно такие "мягкие" условия получения делают их привлекательными агентами-гидратообразователями в целях моделирования процессов их образования/разложения в естественных условиях.

Целью работы являлось изучение кинетики разложения гидрата фреона, полученного в органических матрицах. Ввиду климатических особенностей Якутии, синтез гидрата чаще всего удавалось осуществлять в естественных условиях: при температурах окружающего воздуха от  $-45$  до  $-35$  °С и атмосферном давлении 101.1 кПа (1 атм.) из снега массой 3 г и фреона 3.5 г. Кинетику разложения полученных гидратов изучали волюмометрически при трех температурах (10, 20 и 25 °С). По полученным данным строили графики в координатах "степень разложения,  $\alpha$  – время,  $t$ , мин". Кинетические кривые обрабатывали по уравнению кинетики реакций первого порядка, вычисляли константу скорости реакции разложения гидрата фреона. Также подсчитывали температурный коэффициент Вант-Гоффа и энергию активации разложения гидрата  $E_a$ .

Газосодержание гидрата фреона, полученного из снега, составляет 40 мл/1 г воды, а газосодержание гидрата в органических средах составило: в составе торфа – 3.6 мл/1 г воды, а в составе мха – 3.5 мл/1 г воды, что, по-видимому, связано с неравномерностью формирования гидратов в органических матрицах.

Кинетические параметры диссоциации гидратов фреона в различной матрице, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Кинетические параметры разложения гидрата фреона

Параметр	T, К	Гидрат фреона из снежной массы	Гидрат фреона в составе торфа	Гидрат фреона в составе мха
Константа скорости, К, мин <sup>-1</sup>	283	0.37	1.59	0.60
	293	0.83	3.34	1.49
	298	1.00	4.72	1.83
$E_{акт}$ , кДж/моль	–	$38.7 \pm 4.5$	$51.0 \pm 1.4$	$52.8 \pm 8.2$
Коэффициент Вант-Гоффа	–	1.8	2.1	2.5

Видно, что энергия активации разложения гидрата фреона в составе органических матриц выше таковой вне матриц, что обусловлено либо армирующим влиянием органической фазы, либо с особенностями морфометрических характеристик гидратов. Таким образом, показано, что органическая матрица влияет как на кинетику разложения гидратов, так и на энергетику этого процесса.

**Литература**

1. Бык, С.Ш. Газовые гидраты / С.Ш. Бык, Ю.Ф. Макогон, В.И. Фомина. – М.: Химия, 1980. – 296 с.



**Физико-химическая окислительно-сорбционная очистка воды от трихлорэтилена****Романенко Д.<sup>1</sup>, Ткаченко И.С.<sup>2</sup>, Ткаченко С.Н.<sup>2</sup>**

Студентка, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Баку, Баку, Азербайджан<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: [dilyararomanenko063@gmail.com](mailto:dilyararomanenko063@gmail.com)

ТХЭ – летучее, бесцветное и токсичное соединение с плохой растворимостью в воде. Российская Федерация установила допустимый уровень содержания ТХЭ в воде в размере 6 мкг/л из-за его опасного характера [0]. Физико-химические методы, такие как авангардные окислительные процессы (АОП), могут быть эффективными для удаления ТХЭ из воды. В частности, в АОП используют озон, хотя низкая постоянная скорости озонирования может ограничить его эффективность. Процесс перексонирования, в котором сочетаются озон и перекись водорода, может повысить эффективность очистки воды с помощью озона.

Чтобы полностью удалить ТХЭ из воды, в качестве второй стадии очистки требуется сорбция [0]. Целью данного исследования является изучение процесса сорбции перексона при очистке воды, установление оптимальных режимов очистки и определение механизма взаимодействия между озоном и ТХЭ. Механизм взаимодействия озона и ТХЭ представлен схемой Крига (Рис. 2):

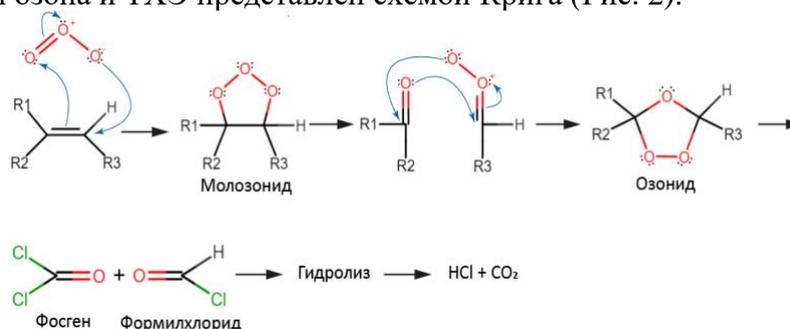


Рис. 2. Схема Крига

Схема включает образование озонида с последующим разложением на фосген и формилхлорид и дальнейший гидролиз до HCl и CO<sub>2</sub>. Большинство хлорированных и даже насыщенных углеводородов медленно реагируют с озоном, требуя непрямого взаимодействия через радикал •ОН.

На первом этапе эксперимента вода была очищена от ТХЭ с использованием перекиси водорода, и эффективность этого метода составила 77 %. На втором этапе вода была очищена с помощью озона, и эффективность этого метода составила 95 %. Процесс перексонирования, в котором использовались как озон, так и перекись водорода, привел к эффективности в 99,4 %. Процесс перексонирования требовал меньшей дозы озона по сравнению с озонированием, что указывает на его преимущество. Однако для обеспечения безопасности была необходима дополнительная стадия адсорбции на активированном угле. Общая эффективность удаления ТХЭ составила 100 %, а сочетание перексонового процесса и адсорбции на углеродных сорбентах является многообещающим способом очистки воды от хлорированных загрязнений.

**Литература**

1. Tkachenko, I. S., Tkachenko, S. N., Lokteva, E. S., & Likhobolov, V. A. Ozone-adsorption Method of TRIC and PERC Elimination from Underground Water Corresponding to the Russian Maximum Permissible Concentration Standards. // *Ozone: Science & Engineering*. 2016. V. 38(4). P. 302–311.
2. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Самойлович В.Г. Озонирование в процессах очистки воды. М.: ДеЛи принт. 2007. 395 с.



**Термодинамика комплексообразования 18-краун-6 с L-карнозином, β-аланином и гистидином в воде и в водно-этанольном растворителе**  
**Сатурина Е.В.**

*Студентка, 3 курс бакалавриата*

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

*E-mail: [kate.ks754@gmail.com](mailto:kate.ks754@gmail.com)*

Изучение модельных биологических процессов «гость-хозяин» между пептидами, аминокислотами и краун-эфирами позволяет понять природу молекулярного распознавания в живых системах. Методом изотермической калориметрии титрования изучены реакции молекулярного связывания L-карнозина (L-Carn), β-аланина (β-Ala) и гистидина (His) с краун-эфиром 18-краун-6 (18K6) в воде и в водно-этанольном растворителе с содержанием этанола 0.1 мольной доли при  $T = 298.15$  К. Теплоты смешения растворов аминокислот с растворами 18-краун-6 определяли на калориметрической системе титрования ТАМ III (TA Instruments).

Из термохимических данных рассчитаны термодинамические параметры реакции образования молекулярного комплекса [L-Carn 18K6]. Молекулярное комплексообразование краун-эфиров с аминокислотами и пептидами в воде характеризуется низкой устойчивостью комплексов и незначительной экзотермичностью комплексообразования. Комплексообразование L-Carn с 18K6 не является исключением.

Сравнительный анализ термодинамических параметров реакций образования молекулярных комплексов 18K6 с L-Carn и с Ala показывает, что наличие в структуре L-Carn гистидинового фрагмента приводит к повышению устойчивости молекулярного комплекса L-Carn с 18K6 и к уменьшению экзотермичности комплексообразования. Устойчивость комплексов [L-Carn 18K6], [His 18K6] и [Phe 18K6] имеет близкие значения, однако экзотермичность комплексообразования [Phe 18K6] выше, чем [L-Carn 18K6], [His 18K6] и [Ala 18K6].

Еще одной отличительной особенностью термодинамики реакций образования молекулярных комплексов 18K6 с L-Carn и His, имеющими в своей структуре остаток имидазола, является положительное значение энтропийного вклада в изменение энергии Гиббса комплексообразования.

Комплексообразование 18K6 с алифатическими аминокислотами (Val, Ile, Met, Pro) характеризуется положительными изменениями энтропии, что вызвано перегруппировками растворителя в результате дегидратации взаимодействующих частиц и гидрофобными эффектами.

Напротив, комплексы 18K6 с полярными и ароматическими аминокислотами характеризуются отрицательными изменениями энтальпии и энтропии комплексообразования за счет межмолекулярной водородной связи между полярными группами «гостя» и «хозяина». Можно предположить, что положительные значения энтропии при комплексообразовании [L-Carn 18K6] обусловлены аналогичными причинами.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FZZW-2023-0008) с использованием ресурсов Центра совместного использования научного оборудования ИГХТУ (грант № 075-15-2021-671).*





## Взаимосвязь между энтальпией плавления и изменением объёма при плавлении органических неэлектролитов

Соколов А.А.

Аспирант, 2 год обучения

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

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

Термохимия плавления органических неэлектролитов изучается на протяжении многих десятилетий [1]. Информация об энтальпиях плавления органических соединений и их температурных зависимостях необходима для решения как фундаментальных, так и прикладных вопросов. Недостатки существующих экспериментальных методов определения этих величин поднимают проблему разработки предсказательных подходов. Однако, несмотря на многолетнюю историю вопроса, на данный момент не развиты теоретические представления и не существует эмпирических схем, позволяющих с достаточной точностью предсказывать энтальпии плавления органических соединений по физико-химическим или структурным параметрам.

В настоящей работе рассматривается взаимосвязь между энтальпиями плавления и изменениями объёма при плавлении как при температуре плавления, так и при 298 К.

Было обнаружено, что при температуре плавления энтальпия плавления несамоассоциированных алифатических и ароматических соединений пропорциональна разности между молярными объёмами жидкости и кристалла [2]. При этом коэффициент пропорциональности зависит от формы молекулы и увеличивается при переходе от сферических частиц к длинноцепочечным соединениям. Для количественного описания данной зависимости был введён параметр сферичности, определяющийся как отношение толщины молекулы к её длине ( $sp$ ). Корреляция, связывающая отношение энтальпии плавления к изменению объёма при плавлении и параметр сферичности, описывается уравнением 1.

$$\Delta H_{\text{пл}}/\Delta V_{\text{пл}} = 1.08 \cdot (1 - sp) + 0.35 \quad (1)$$

При 298 К для алифатических и ароматических соединений были выявлены разные по форме корреляции. В случае алифатических соединений сохраняется пропорциональность между энтальпией плавления и изменением объёма при плавлении (уравнение 2). Для ароматических же было обнаружено соотношение другого типа, связывающее отношение энтальпии плавления к энтальпии испарения и отношение изменения объёма при плавлении к объёму жидкости (уравнение 3) [2].

$$\Delta H_{\text{пл}} = 1.36 \cdot \Delta V_{\text{пл}} \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{пл}}/\Delta H_{\text{исп}} = 1.56 \cdot \Delta V_{\text{пл}}/V(\text{ж}) + 0.119 \quad (3)$$

Также в работе были рассмотрены соотношения между изменениями энтальпии и объёма, сопровождающими фазовые переходы в соединениях, образующих жидкие или пластические кристаллы.

Найденные соотношения представляют интерес с точки зрения дальнейшего исследования механизма плавления. Кроме того, установленные зависимости можно использовать для построения фазовых диаграмм, создании систем для хранения тепловой энергии, расчёта энтальпий плавления и сублимации при 298 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-43-04412).

### Литература

1. Bondi A. A correlation of the entropy of fusion of molecular crystals with molecular structure // Chem. Rev. 1967. Vol. 67(5). P. 565-580.
2. Yagofarov, M. I., Sokolov, A. A., Solomonov, B. N. The relationships between enthalpy and volume changes of aromatic compounds on melting at  $T_m$  and 298.15 K // J. Chem. Thermodyn. 2024. Vol. 188. P. 107152.





## Очистка гелия от азота и кислорода с помощью низкотемпературной короткоциклового адсорбции

**Столярова П.С.**

*Студентка, 1 курс магистратуры*

*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*

*E-mail: [stolyarova.p@gubkin.ru](mailto:stolyarova.p@gubkin.ru)*

Гелий, как один из благородных газов, в последнее время находит всё большее количество областей применения, например, медицина, научные и космические исследования, военно-промышленный комплекс, а также в высокоразвитые отрасли промышленности, в первую очередь микроэлектроника [1]. Таким образом, актуальным является получение высокочистого гелия наиболее эффективным, быстрым и экономически выгодным способом.

В работе рассмотрен процесс короткоциклового адсорбции (КЦА) для очистки гелия от таких примесей, как азот и кислород. Данный процесс получил широкое распространение в последнее время за счет его преимуществ перед другими методами разделения газов. КЦА позволяет разделять газы с высокой эффективностью и селективностью, а также с низкими затратами на оборудование и эксплуатацию. Кроме того, КЦА является непрерывным процессом и может использоваться для разделения газов с высокой степенью чистоты [2].

Основной целью данной научно-исследовательской работы является определение возможность применения адсорбентов в процессе очистки гелиевой смеси от соответствующих примесей. Во время выполнения работы менялась температура адсорбции (от  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) для достижения необходимой степени очистки гелиевого концентрата от кислорода и азота с помощью низкотемпературной КЦА с вакуумной регенерацией. Применение вакуума для регенерации позволяет строго выдерживать изотермические условия для адсорбента, помещенного в U-образную медную трубку с внутренним диаметром не более 8 мм. Для приближения процесса к промышленным условиям адсорбция проводилась при давлении 6 атм с постоянным нахождением трубки в криостате, заполненным этанолом для снятия тепла адсорбции. Такие условия позволяют, с одной стороны, приблизиться к промышленным процессам, с другой стороны, значительно снижают неравномерность температур по фронту адсорбции за счёт повышения теплопередачи от адсорбента к медной трубке и от медной трубки к теплоносителю (этиловому спирту).

В результате работы показана возможность замены импортных адсорбентов на адсорбенты отечественного производства для применения в процессе криогенной КЦА очистки гелиевого концентрата от азота и кислорода.

### Литература

1. Dr. Harald Elsner. Noble gases – supply really critical? // DERA Rohstoffinformationen. – Hannover, 2019. – 168 p.
2. Кондратенко А.Д. Использование мембран и короткоциклового адсорбции при подготовке природного газа на малотоннажных установках сжижения // Инновационное развитие технологий производства СПГ : сборник статей III всероссийской научной конференции, Москва, 30 сентября 2022 года / РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2022. – С. 23–25.



## Синтез и физико-химическая характеристика ионной жидкости N-(ферроценилметил)-N-этилпирролидиния бис-(трифторметилсульфонид)имида и ее растворов в ацетонитриле

Тарасов З.А., Левин М.М., Архипова Е.А., Иванов А.С.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: [werlait5@gmail.com](mailto:werlait5@gmail.com)

Электрохимические суперконденсаторы (СК) рассматривают как перспективную замену батареек ввиду их больших значений удельной мощности, компактности и т.д. Одним из подвидов СК является псевдоконденсатор, где сохранение энергии реализуется не только за счёт образования двойного электрического слоя, но и за счёт протекания обратимых фарадеевских процессов. В настоящее время использование ионных жидкостей (ИЖ), модифицированных редокс-группами, в качестве неводных электролитных систем позволяет существенно увеличить удельную ёмкость и расширить рабочий интервал напряжений электрохимического устройства [1]. Доступность ферроцена, наличие обратимого перехода Fe(II)/Fe(III) в сочетании с высокой электрохимической, термической и химической стабильностью ИЖ позволяют рассматривать ферроценил-содержащие производные для использования в составе псевдоконденсаторов в качестве электролитов.

В данной работе изучены транспортные и физико-химические свойства полученной впервые ИЖ N-(ферроценилметил)-N-этилпирролидиния бис-(трифторметилсульфонид)имида (схема 1). Состав соединения подтверждён методами  $^1\text{H}$  ЯМР и РФЭС. Методом ДСК установлено, что температура плавления соли составила  $291 \pm 3$  К, а значения энтальпии и энтропии фазового перехода –  $17.57 \pm 0.29$  кДж/моль и  $60.38 \pm 1.62$  Дж/(моль·К), соответственно. Получены температурные зависимости плотности растворов ИЖ в ацетонитриле с мольной долей соли 0.01 – 1.0 и рассчитаны коэффициенты изобарического расширения. Электропроводность ИЖ изучена методом кондуктометрии в диапазоне температур 298 – 348 К. Анализ концентрационных и температурных зависимостей электропроводности проведён с использованием уравнений Кастеля-Амиса, Аррениуса и Вогеля-Фулчера-Таманна (ВФТ), рассчитаны энергии активации переноса заряда, определены максимальные значения электропроводности и соответствующие им мольные доли ИЖ.

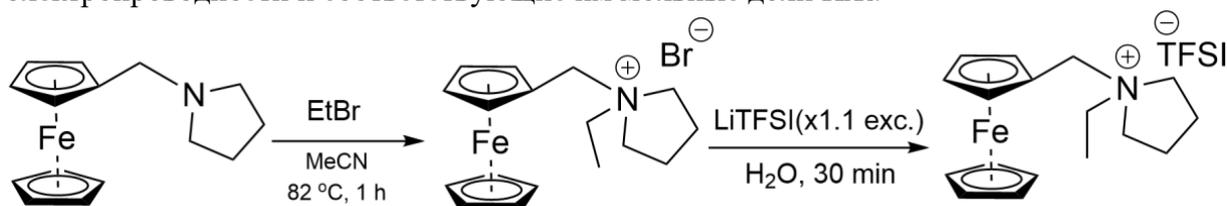


Схема 1. Синтез N-(ферроценилметил)-N-этилпирролидиния бис-(трифторметилсульфонид)имида

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00165).

### Литература

1. Lee J. et al. Redox-electrolytes for non-flow electrochemical energy storage: A critical review and best practice //Progress in Materials Science. 2019. Vol. 101. P. 46–89.



## Определение параметров сверхкритической области водно-этанольных смесей в проточном режиме

Федосеев Т.В.<sup>1</sup>, Толкачев Н.Н.<sup>3</sup>, Богдан Т.В.<sup>2,3</sup>, Коклин А.Е.<sup>2,3</sup>, Богдан В.И.<sup>2,3</sup>

Студент, 3 курс бакалавриата

<sup>1</sup>НИЯУ МИФИ, факультет экспериментальной и теоретической физики, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Москва, Россия

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

Критические параметры водно-органических смесей необходимы для создания эффективных флюидных химических технологий. В частности, для интенсификации процессов экстракции водно-этанольными смесями представляется целесообразным провести анализ областей температур и давлений, в которых происходит переход в сверхкритический режим применяемых смесей. Для этой цели может хорошо подходить анализ зависимости плотности флюида от температуры и давления [1,2]. Для воды переход в сверхкритический режим наблюдается при давлениях, превышающих 22 МПа, тогда как для этанола и его смесей с водой данный переход уже возможен при давлениях 12 МПа. Следует отметить, что при увеличении температуры сверхкритические условия достигаются при значениях ниже 325° С. Это обнаруженное свойство резкого изменения плотности при переходе в сверхкритические условия может быть использовано для точного определения температуры перехода. Эти фундаментальные выводы послужили основой для разработки методики определения критических параметров водно-этанольных смесей, что имеет колоссальное значение для широкого спектра химических процессов и промышленных технологий.

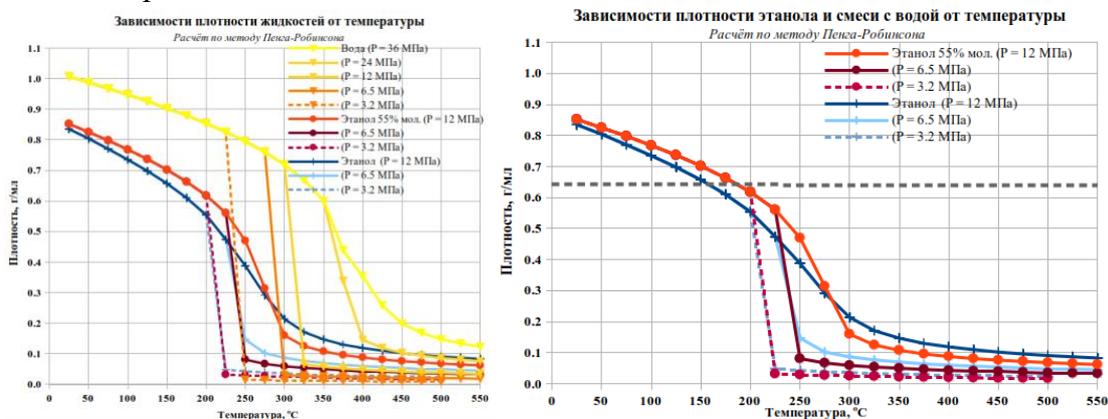


Рисунок 1. Влияние температуры и давления на плотность воды (верхняя часть) и этанола и его смеси с водой (нижняя часть). Данные получены по уравнению Пенга-Робинсона с использованием программного пакета COCO simulator.

### Литература

1. Tsai J.-C., Chen Y.-P. Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculations // Fluid Phase Equilib. 1998. Vol. 145. P. 193–215.
2. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 102<sup>nd</sup> Ed. / ed. Rumble J.R. Boca Raton, FL: CRC Press, 2021.





## Кинетика реакций галогенуглеводородов с атомарным фтором

Хомякова П.С.

Студентка, 2 курс магистратуры

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

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

Для исследования изменений климата необходимы знания кинетических параметров реакций, протекающих в атмосфере. Особое место в этих процессах занимают малые газовые примеси. К ним относятся галогенсодержащие органические соединения. Это связано с их широким применением. Важно изучить атмосферные реакции этих веществ и реакции образующихся продуктов – радикалов с молекулярным кислородом атмосферы.

Галоген замещённые бензолы токсичны и негативно влияют на окружающую среду. Кинетика их трансформаций в атмосфере мало изучена, неясны процессы образования продуктов реакций с основным окислителем атмосферы гидроксильными радикалами ОН. Сложность изучения последовательности их атмосферных реакций упирается в формирование стабильного источника фенильных радикалов, а также в получении гидроксильного радикала стабильной концентрации в лаборатории.

Основная цель исследования – получить надёжный источник хлорфенильного и фторфенильного радикалов, которые играют важную роль в атмосферной трансформации хлорбензола и фторбензола. Реакции этих радикалов с молекулярным кислородом атмосферы необходимы для построения химического блока модели атмосферы.



Для этого использовался метод конкурирующих реакций с применением молекулярно-пучковой масс-спектрометрии для изучения реакции атомарного фтора с хлор- и фторбензолом. [1,2].

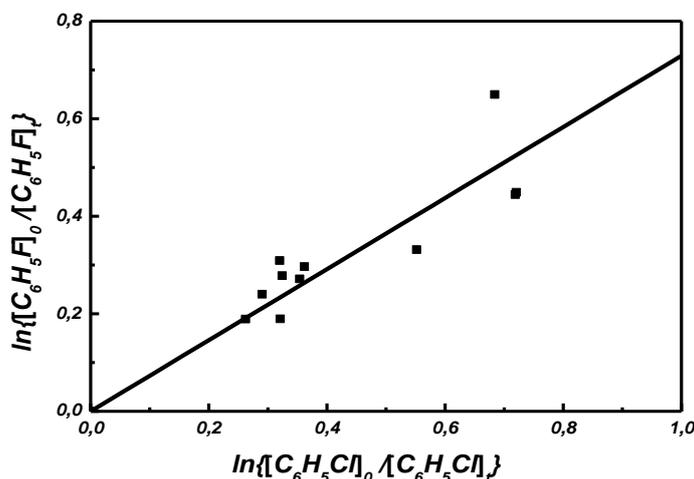


Рис. 1. Зависимость глубины превращения фторбензола в реакции с атомарным фтором по отношению к глубине превращения хлорбензола в реакциях с атомарным фтором при температуре 293 К

Отношение констант скорости найдено из угла наклона графика  
 $k = (2.0 \pm 0.02) \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$ .

### Литература

1. Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В. и др. Масс-спектрометрическое исследование атома фтора с бензолом // Химическая физика, 2020, 94, 10, с 1-6.
2. Atkinson R, Baulch D.L, Cox R.A. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. No. 11. P. 3625.





**Изучение химии образования положительных ионов в пламени аммиака и  
водорода**  
**Черепанов А.В.**

*Студент, 2 курс магистратуры,  
Новосибирский государственный университет,  
физический факультет, Новосибирск, Россия  
E-mail: [a.cherepanov1@g.nsu.ru](mailto:a.cherepanov1@g.nsu.ru)*

Изучение пламени как слабо ионизированной плазмы и механизмов взаимодействия заряженных частиц важно для разработки новых методов анализа и управления процессами горения. В последнее время пламена аммиака стали представлять особый интерес благодаря возможности сокращения выбросов углекислого газа при сжигании и простым технологиям производства, хранения и транспортировки. Однако в пламенах аммиака ионная химия слабо изучена и в литературе практически отсутствуют данные по ионной структуре данных пламен. Для описания процессов образования заряженных частиц в пламенах аммиака с водородом необходимо получить экспериментальные данные по ионной структуре пламени, которые могут быть описаны одномерной моделью.

Целью данной работы являлось получение таких данных и разработка химико-кинетического механизма на их основе. В данной работе методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии измерено пространственное распределение положительных ионов (катионная структура) в пламени предварительно перемешанной смеси аммиак/водород/кислород/аргон в диапазоне коэффициентов избытка горючего  $\phi=0.8\div 1.2$ , стабилизированном на плоской горелке при атмосферном давлении. На основе нейтрального механизма для пламени аммиак/водород и полученных экспериментальных данных и данных, взятых из литературы по ионной структуре, был разработан химико-кинетический механизм с участием заряженных частиц. Для ионного механизма были рассчитаны высокоточными методами квантовой химии W2-F12 термодинамические данные, а химические реакции были взяты из астрохимических баз данных и литературы.

Используя полученную модель ионной химии, были проведены численные расчеты катионной структуры пламен с применением программного обеспечения Cantera 2.6 [1]. На основе сравнения данных эксперимента и моделирования было установлено, что предложенный механизм корректно описывает относительное содержание ключевых катионов ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Полученные данные и разработанный механизм послужат основой для дальнейшего усовершенствования ионного механизма в пламенах аммиака.

**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.



## Влияние взаимодействия фотонных и плазмонных мод на чувствительность оптических биосенсоров на основе перфорированных тонких пленок золота

Шокова М.А., Боченков В.Е.

Студентка, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [mariia.shokova@chemistry.msu.ru](mailto:mariia.shokova@chemistry.msu.ru)

Одним из перспективных видов современных оптических биохимических датчиков являются плазмонные биосенсоры, принцип работы которых основан на коллективные осцилляции электронной плотности – поверхностном плазмонном резонансе (ППР). Основной характеристикой таких биосенсоров является чувствительность  $S$ , которая определяется спектральным сдвигом резонансного пика  $\Delta\lambda$  вызванным изменением показателя преломления  $\Delta n$  в результате адсорбции молекул аналита. Известно, что упорядоченные массивы нанотверстий (ННА) обладают умеренной чувствительностью [1], которая может быть повышена на 25–30% за счёт уменьшения эффекта подложки путем добавления перфорированного диэлектрического слоя [2]. В данной работе с помощью численного моделирования методом конечных разностей во временной области (FDTD++) предпринята попытка дополнительно повысить чувствительность таких систем за счет введения дополнительного слоя золота под перфорированной пленкой. Изучена чувствительность трехслойной системы Au/SiO<sub>2</sub>/Au с массивами нанотверстий в диэлектрическом и верхнем металлическом слоях (рис.1).

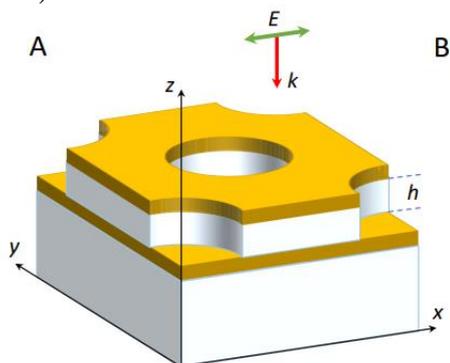


Рис.1. Схематическое изображение моделируемой структуры: элементарная ячейка Au/SiO<sub>2</sub>/Au с нанотверстиями в верхнем металлическом и диэлектрическом слоях.

Кривые чувствительности, показанные на рис. 2, для структур с различным диаметром отверстий 80, 100 и 120 нм демонстрируют тенденцию с максимумом при толщине слоя SiO<sub>2</sub> 110–130 нм, что связано с возникновением разности фаз, накопленный волной при ее циркуляции в резонаторе. Таким образом, в данной работе показано, что путем настройки размера резонатора и расстояния между отверстиями можно оптимизировать производительность биосенсора и достичь добротности порядка 5–7.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-13-00126.

### Литература

1. Bochenkov V., Sutherland D. Chiral plasmonic nanocrescents: large-area fabrication and optical properties // Opt. Express. 2018. Vol. 26, № 21. P. 27101.
2. Bochenkov, V.E.; Frederiksen, M.; Sutherland, D.S. Enhanced refractive index sensitivity of elevated short-range ordered nanohole arrays in optically thin plasmonic Au films // Opt. Express. 2013. Vol. 21, №12. P. 14763.

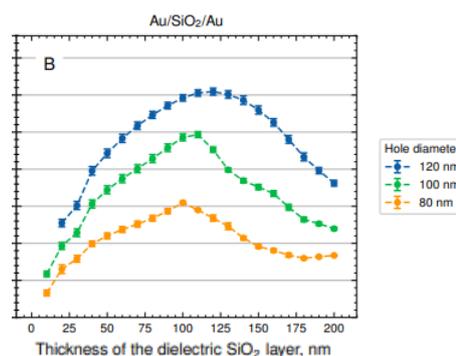


Рис.2. Влияние толщины диэлектрического слоя  $h$  на чувствительность показателя преломления.



## 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)*

Максимова Наталья Владимировна, *к.х.н., доц.*

Яблокова Марина Юрьевна, *к.х.н., доц.*

Иванов Андрей Владимирович, *к.х.н., с.н.с.*

Муханов Владимир Анатольевич, *к.х.н., с.н.с.*

Морозов Олег Сергеевич, *н.с.*



**Влияние тербия на синтез и структуру полисурьмяной кислоты****Агеев К.А., Ульянов М.Н.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Челябинский государственный университет,  
физический факультет Челябинск, РоссияE-mail: [ageev.konstantin@internet.ru](mailto:ageev.konstantin@internet.ru)

На сегодняшний день полисурьмяная кислота (ПСК) ( $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $2 < n < 6$ ) и соединения на ее основе являются перспективными ионообменными протонпроводящими материалами. Ионообменные свойства ПСК подробно изучались в работах [1-3].

В настоящей работе сообщаются результаты исследований синтеза и комплексного анализа влияния тербия на физико-химические свойства и структуру, магнитные свойства ПСК. Тербий был выбран не случайно. Соединения на основе тербия обладают гигантским магнитострикционным эффектом [4], являются одними из самых мощных магнитотвердых материалов и обладают гигантским магнитокалорическим эффектом [5]. Определена температура Кюри–Вейсса ( $\theta_{\text{CW}} = -5$  К). Отрицательное значение  $\theta_{\text{CW}}$  свидетельствует о наличии слабых антиферромагнитных суперобменных взаимодействий в системе Tb-ПСК.

Показано, что изменение магнитной энтропии  $\Delta S$  при  $T = 3$  К составляет  $\sim 2.2$  Джкг $^{-1}$ К $^{-1}$ ,  $4.7$  Джкг $^{-1}$ К $^{-1}$  и  $6.2$  Джкг $^{-1}$ К $^{-1}$  для  $\mu_0 H = 1$  Тл, 3 Тл и 7 Тл соответственно (Рис. 1). Соответствующие значения РС составляют около  $8.4$  Джкг $^{-1}$  и  $89$  Джкг $^{-1}$  для  $\mu_0 H = 1$  Тл и 7 Тл соответственно.

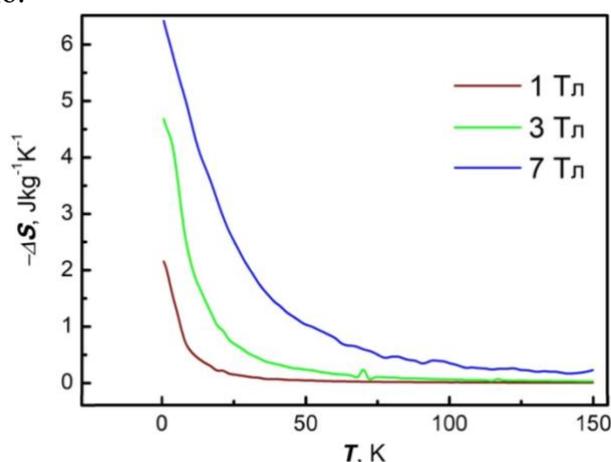


Рис. 1. Изменение магнитной энтропии

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00140.

**Литература**

1. Belinskaya F.A., Militsina E.A. Inorganic Ion-exchange Materials Based on Insoluble Antimony(V) Compounds // Russ. Chem. Rev. 1980. Vol. 49. P. 933-952.
2. Yaroshenko F., Lupitskaya Y., Ulyanov M., Burmistrov V., Filonenko E., Galimov D., Uchaev D., Rubtsova E. Synthesis, microstructure, and electrophysical properties of surface-modified polyantimonic acid nanoparticles // J. Electrochem. Sci. Eng. 2023. Vol. 13(6). P. 911-921.
3. Yaroshenko F.A., Burmistrov V.A., Silova A.E., Lupitskaya Yu.A., Filonenko E.M., Timushkov P.V., Ulyanov M.N., Saunina S.I. Mechanochemical synthesis of ion-exchange silver forms of polyantimonic acid // Chel. Phys. Math. J. 2023. Vol. 8(4). P. 605-616.
4. Aleksandrov I.V., Mamsurova L.G., Pukhov K.K., Trusevich N.G., Shcherbakova L.G. Giant magnetostriction of terbium titanates // JETP Lett. 1981, Vol. 34(2). P. 63-66.
5. Taskaev S., Skokov K., Khovaylo V., Karpenkov D., Ulyanov M., Bataev D., Dyakonov A., and O. Gutfleisch. Effects of severe plastic deformation on the magnetic properties of terbium // AIP ADVANCES. 2018. Vol. 8. P. 048103.

## Многофункциональные аминифенилфосфатные отвердители для фталонитрильных связующих

Асанов Р.К., Терехов В.Е., Морозов О.С.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия.

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

Полимерные композиционные материалы на основе фталонитрилов обладают набором физико-химических свойств (высокая максимальная температура эксплуатации, приведённая прочность), позволяющим использовать их в довольно требовательных сферах, таких как авиация, космос. Обычно современные фталонитрильные связующие состоят из 3 веществ: мономера, отвердителя, который инициирует процесс поликонденсации и разбавителя, понижающего общую температуру плавления смеси, тем самым позволяющего использовать экономически выгодные инъекционные методы, такие как инфузия, для изготовления деталей. Целью данной работы является создание многофункциональных соединений, способных заменить собой несколько составляющих.

Представленные в работе фосфорсодержащие структуры имеют amino-группы, из-за которых они могут быть использованы в качестве инициаторов поликонденсации фталонитрилов. Также в молекуле присутствует гибкий фосфатный мостик, позволяющий снизить температуру плавления и обладающий антипиреновыми свойствами.

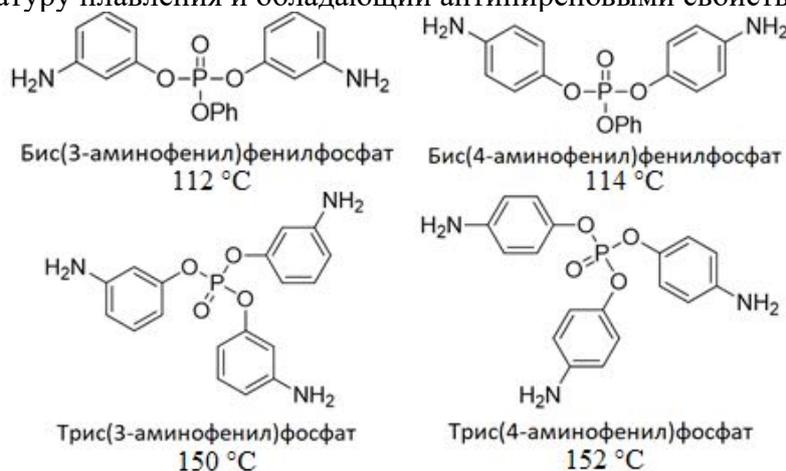


Рис. 1. Объекты исследования

В ходе работы отработаны синтез и выделение приведённых соединений, состав и чистота подтверждены методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР и масс-спектрометрии, методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены температуры плавления, которые оказались на уровне используемого активного фталонитрильного разбавителя [Рис.1] [1]. Изготовлены смеси отвердителей с мономерами, которые охарактеризованы методом ДСК и реологическими испытаниями. Изготовлены пластики различных эквимольных составов на основе связующего, содержащего полученные отвердители с целью изучить вовлечённость третьей amino-группы в реакцию поликонденсации в трифункциональных фосфатах, они были исследованы методом динамического механического анализа (ДМА), в ходе чего получены температуры стеклования, что даёт информацию о степени сшивки. В результате было показано, что эфиры аминифенолов фосфорной кислоты являются перспективными отвердителями фталонитрильных смол.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00449).

### Литература

1. Yakovlev M. V. et al. Easy processable tris-phthalonitrile based resins and carbon fabric reinforced composites fabricated by vacuum infusion // Mater Today Commun, 2022. Vol. 33., P. 104738

## Взаимное влияние химической природы фталонитрильного мономера и молекулы инициатора на протекание реакции поликонденсации

*Астахова О.И., Кучевская М.Е., Морозов О.С.*

*Студент, 5 курс специалитета*

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

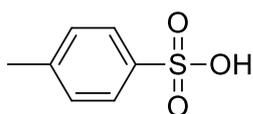
*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [olga.astakhova@chemistry.msu.ru](mailto:olga.astakhova@chemistry.msu.ru)*

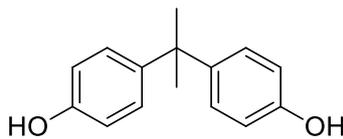
Полимерные композиционные материалы (ПКМ) имеют большой потенциал применения в качестве конструкционных материалов, так как обеспечивают большую удельную прочность изделия по сравнению с металлическими конструкциями. ПКМ с матрицей, компоненты которой содержат фталонитрильные группы, демонстрируют наилучшие соотношения термостойкости и механических свойств по сравнению с остальными известными смолами [1, 2], вследствие чего перспективными областями применения данных материалов являются авиация и космонавтика.

Данная работа посвящена изучению взаимного влияния химической природы мономеров и инициаторов поликонденсации на температуру начала реакции.

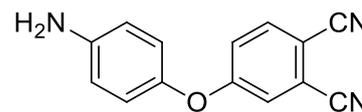
Были исследованы модельные системы, содержащие феноксифталонитрил и цианофеноксифталонитрил в качестве мономеров, взятые в мольном соотношении 5 фталонитрильных групп к 1 активной группе отвердителя. В качестве отвердителей были использованы: сульфоновые кислоты, ароматические и алифатические спирты, ароматические амины, алифатические амины:



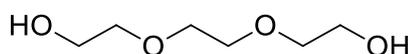
***p*-толуолсульфоновая кислота**



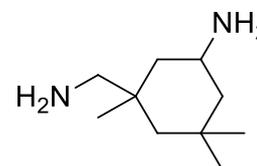
**Бисфенол А**



**4-Аминофенокси фталонитрил**



**Триэтиленгликоль**



**Изофосфорон диамин**

Рис. 1. Некоторые молекулы предполагаемых инициаторов реакции поликонденсации, используемых в работе.

Исследование температуры, при которой скорость реакции максимальна, проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На основании полученных данных были определены типы структур, инициирующих поликонденсацию. Также отмечены основные факторы, влияющие на температурные условия протекания реакции.

Для изучения влияния структуры мономера были исследованы модельные смеси, состоящие из различных фталонитрильных мономеров и одного из трех наиболее перспективных типов аминных отвердителей.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00449).*

### Литература

1. Bulgakov B.A. et al. Phthalonitrile-carbon fiber composites produced by vacuum infusion process // J. Compos. Mater. SAGE Publications Sage UK: London, England, 2017. Vol. 51, № 30. P. 4157–4164.
2. Yakovlev M.V. et al. Easy processable tris-phthalonitrile based resins and carbon fabric reinforced composites fabricated by vacuum infusion // Mater. Today Commun. 2022. Vol. 33. P. 104738.



## Препреговые связующие на основе фосфорсодержащих эпокси-бензоксазиновых композиций и углепластики на их основе

*Аэрайгули Куомалибиекэ, Каюмов И.Р., Андрианова К.А.*

*Аспирант, 2 год обучения*

*Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ, Казань, Россия*

*E-mail: [arai0415@mail.ru](mailto:arai0415@mail.ru)*

Разработка связующих для трудногорючих углепластиков с высокими эксплуатационными свойствами является в настоящее время актуальной задачей. В этом плане бензоксазиновые мономеры и олигомеры являются наиболее перспективными и исследования по повышению их огнезащитных свойств постоянно расширяются. Немаловажной проблемой при создании связующих на основе бензоксазинов остается снижение их хрупкости и улучшение технологичности.

Целью данной работы является разработка состава фосфорсодержащей эпокси-бензоксазиновой композиции для получения препрегового связующего с необходимыми технологическими и эксплуатационными свойствами и пониженной горючестью композитов на его основе.

Для подбора и оптимизации состава связующего для углепластиков методами ротационной вискозиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), динамического механического анализа (ДМА), оптической микроскопии и механических испытаний изучались реологические свойства композиций, оптимизировался процесс получения препрегов, оценивалась их липкость, моделировался процесс неизотермического отверждения и выбирался режим формования. Для полученных углепластиков определены упруго-деформационные и прочностные характеристики и теплостойкость.

В работе безрастворным методом были синтезированы бензоксазины на основе бисфенола А и анилина, а также ряда диаминов и фенола. В качестве исходных компонентов использовались также ряд эпоксидиановых и эпоксиноволачных смол и глицидилловые эфиры кислот фосфора. Выбрана определенная стратегия совмещения жидких и твердых компонентов композиций и оптимизированы технологические режимы процесса получения связующего.

Были получены составы с необходимыми реологическими свойствами для пропитки и оптимизирован температурный режим пропитки. Для регулирования характеристик липкости препрегов на основе предложенных связующих в работе впервые использован подход, основанный на взаимосвязи липкости и хрупкости олигомерных композиций.

По данным ДСК анализа неизотермического отверждения композиций оптимизированы температурно-временные режимы формования композитов в вакуумном мешке с использованием программы Thermokinetics 3. Результаты проведенных ДМА исследований показали, что разработанные составы позволяют получать композиты с высокой теплостойкостью ( $T_g \approx 250$  °С). Механические испытания углепластиков на основе эпокси-бензоксазиновых композиций продемонстрировали хорошие жесткостные и прочностные характеристики.

В ходе исследований на горючесть установлено, что все составы имеют класс горючести V-0 по стандарту UL94, оплавления и каплепадения не наблюдается, полимеры имеют высокий коксовый остаток.

Таким образом, по результатам исследований разработаны новые фосфорорганические эпокси-бензоксазиновые составы для получения препрегов на основе углетканей различного переплетения.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00133, <https://rscf.ru/project/23-23-00133/>.*





**Свойства полимерных материалов  
на основе композиций поликапролактон-хитозан-лекарственное вещество**

**Бакирова Э.Р., Лаздин Р.Ю.**

*Аспирант, III год обучения*

*Уфимский университет науки и технологий, Химический факультет, Уфа, Россия*

*E-mail: [elina\\_bakirova@mail.ru](mailto:elina_bakirova@mail.ru)*

Создание современных пленочных покрытий на основе полимеров, предназначенных для защиты и лечения ран различной этиологии, сложная и многопрофильная задача. Современный рынок защитных раневых покрытий предлагает ряд материалов, в основном на основе хитозана (ХТЗ) и коллагена. Данные материалы прекрасно зарекомендовали себя в случае поверхностных ожогов и порезов, а также неинфицированных ран. Тем не менее, для лечения глубоких ожогов, трофических язв и пролежней необходима разработка новых, усовершенствованных материалов. Таким образом, целью данной работы стало создание полимерных пленочных материалов на основе поликапролактона (ПКЛ) с ХТЗ и добавлением лекарственного вещества. Выбор ПКЛ в качестве основы связан с его биосовместимостью с тканями организма и способностью к биодеградации. В качестве гидрофильного наполнителя использовали биосовместимый, биodeградируемый полимер ХТЗ, среди положительных свойств которого бактериостатичность и сокращение сроков эпителизации. В качестве модельного лекарственного средства был использован антибиотик широкого спектра действий – цефтриаксон (ЦФТ).

Получение композиций на основе ПКЛ осуществляли на лабораторном прессе (Brabener, США). После процесса пластикации образцы композитов помещались в автоматический гидравлический пресс (Carver, США) для формирования пленок. Определенное количество ЛВ равномерно распределялось в навеске ХТЗ, после чего смесь ХТЗ-ЛВ вводилась в ПКЛ. Испытания получаемых материалов на разрыв проводили на универсальной испытательной машине (Shimadzu, Япония). Опыты по сорбции воды пленками проводили при 100% влажности в термостатируемых условиях. Кинетику высвобождения лекарственных веществ из пленок в водную среду изучали методом УФ-спектрофотометрии в области максимума поглощения ЛВ. Микробиологическая активность оценивалась по подавлению зоны роста образцами исследуемых композиций ПКЛ-ХТЗ золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*) и синегнойной палочки (*Pseudomonas aeruginosa*). Для изучения гидролиза полимерных композиций, исследуемые образцы известной массы помещали в физиологический раствор и выдерживали в течение длительного времени при комнатной температуре.

В ходе проделанной работы доказано, что пленочные материалы на основе ПКЛ, ХТЗ и ЦФТ характеризуются микробиологической активностью в отношении *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa* на уровне исходной активности лекарственного вещества. Установлено, что наличие ХТЗ в композиции приводит к усилению влагопоглощающей способности материала и ускоренной гидролитической деструкции. Доказано, что, регулируя содержание ЦФТ и ХТЗ в композиции на основе ПКЛ можно регулировать скорость выхода лекарственного вещества из пленочного покрытия. Чем больше ХТЗ и ЦФТ находится в композиции, тем быстрее выходит лекарственное вещество из материала. Показано, что наличие ХТЗ в композиции сопровождается увеличением модуля упругости, уменьшением прочности, а также существенным уменьшением значений разрывного удлинения по сравнению с пленками индивидуального ПКЛ.





## Мягкие пористые материалы на основе модифицированного альгината натрия для биомедицинских приложений

**Баранникова Л.В.<sup>1,2,3</sup>, Белозерская Г.Г.<sup>3</sup>, Лесничая В.А.<sup>2</sup>, Курмаз С.В.<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, лаборатория радикальной полимеризации, Московская область, Черноголовка, Россия*

<sup>3</sup>*«Национальный медицинский исследовательский центр гематологии» Министерства здравоохранения Российской Федерации, лаборатория патологии и фармакологии гемостаза, Москва, Россия*

*E-mail: [barlada2000@gmail.com](mailto:barlada2000@gmail.com)*

Биосовместимый и биоразлагаемый природный полимер альгинат натрия (AlNa) – водорастворимый анионный полимер входит в состав эффективных гемостатических средств. Его способность образовывать пленки и волокна позволяет разработать различные перевязочные материалы – макропористые губки, салфетки, бинты и пр. Губки на основе AlNa легко разрываются при сильных кровотечениях из-за низких физико-механических свойств и становятся сравнимы по эффективности с бинтами. Эта проблема может быть решена путем сшивания исходного AlNa. Химическая модификация -COOH и -ОН групп AlNa может обеспечить усиление его биологической активности. Цель настоящей работы – разработка мягких пористых материалов на основе модифицированного AlNa, исследование их структуры/свойств и оценка гемостатической активности (ГА) [1].

В качестве сшивающего агента был выбран хлористый кальций вследствие его низкой токсичности и участия ионов кальция в естественном процессе гемостаза. При добавлении AlNa в раствор хлористого кальция каждый ион  $\text{Ca}^{2+}$  заменяет два иона  $\text{Na}^+$ , а затем -ОН группы полисахарида координируются катионами; в результате образуются сшитые гели альгината, из которых получают макропористые губки AlCa. Их молекулярная структура изучена методом ИК-спектроскопии. Исследованы и сопоставлены физико-механические, термохимические/теплофизические и сорбционные свойства пористых губок на основе AlNa и AlCa. Установлена зависимость силы разрыва и влагоудерживающей способности губок AlCa от их степени сшивания. Обнаружено увеличение ГА макропористых материалов на основе AlCa по сравнению губками AlNa. В данной работе сульфатированный альгинат натрия (AlS) получали в две стадии [2]. На первом этапе синтезировали сульфатирующий агент по реакции  $\text{NaHSO}_3$  и  $\text{NaNO}_2$ , а затем проводили реакцию сульфатирования AlNa в растворах с различным значением pH. С помощью ИК-спектроскопии анализировали строение полученных продуктов; после сульфатирования AlNa содержал сульфатную и -COOH группы. Исследовали физико-химические и гемостатические свойства губок на основе AlS. По предварительным данным тромбоэластометрии они сокращали время тромбообразования в два раза. Сделан вывод о перспективности полученных макропористых губок на основе модифицированных альгинатов в качестве материалов с ГА в различных биомедицинских приложениях.

*Работа выполнена по теме Госзадания, регистрационный номер 124013000757-0.*

### Литература

1. Белозерская Г.Г., Бычичко Д.Ю. Структурно-функциональное исследование гемостатических покрытий на основе хитозана // Бюллетень медицинской науки. 2021. Т. 24 № 4. С. 81-87.
2. Lihong Fana, Lan Jianga. Synthesis and anticoagulant activity of sodium alginate sulfates // Carbohydrate Polymers. 2011. Vol. 83. P. 1797-1803.





## Исследование воздействия неполярных каучуков на характеристики резиновых композиций на основе хлоропренового каучука

Белослюдцева Д.Я.<sup>1</sup>, Федорова А.Ф.<sup>2</sup>

Студент 4 курс специалитета

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова»,  
Россия;

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр Якутский научный центр СО РАН, Институт  
проблем нефти и газа СО РАН (ИПНГ СО РАН), г. Якутск, Россия  
[Alexana98@gmail.com](mailto:Alexana98@gmail.com)

Резины на основе хлоропренового каучука обладают хорошими механическими свойствами, такими как высокая прочность и упругость [1-3]. Однако они недостаточно морозостойки и могут использоваться при температурах от +90 до -25 °С. Для повышения низкотемпературных характеристик материала можно использовать смеси каучуков [4-6]. Поскольку хлоропреновые каучуки (ХПК) успешно взаимодействуют как с полярными, так и с неполярными каучуками, наша цель заключалась в изучении свойств эластомерных композиций, основанных на хлоропреновом и бутадиеновом каучуках (СКД) с добавлением бутадиен-стирольного каучука (ДССК).

Актуальность данного исследования проявляется в том, что мы усовершенствовали характеристики резиновых материалов на основе хлоропренового каучука путем введения компонентов СКД и ДССК, с основным улучшением морозостойкости.

Один из недостатков резин на основе хлоропренового каучука связан с ограниченным температурным диапазоном эксплуатации изделий из этого материала, особенно в контексте низкой морозостойкости. Включение в состав резины бутадиенового и бутадиен-стирольного каучуков позволяет значительно увеличить устойчивость к низким температурам. Так, температура хрупкости резины на основе хлоропренового каучука составляет -33 °С. Однако после добавления 16,0 мас.ч. СКД и 4,0 мас.ч. ДССК температура хрупкости улучшается до -59 °С, а при введении 13,3 мас.ч. СКД и 6,7 мас.ч. ДССК достигает -61 °С. Это обусловлено высокой морозостойкостью СКД и предотвращением кристаллизации добавлением ДССК.

Таким образом, показано, что комбинация хлоропренового каучука с бутадиеновым и бутадиенстирольным каучуками позволяет получить материал с удовлетворительным комплексом физико-механических и низкотемпературных свойств при следующих соотношениях каучуков Denka S40/СКД/ДССК: 80,0/16,0/4,0 и 80,0/13,3/6,7 мас.ч.

### Литература

1. Ильин В.М., Резова А.К.. Производство хлоропреновых каучуков в мире // Каучук и резина, 2014. №6. С.52-56.
2. Захаров Н.Д. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе. Москва : Химия, 1978. 272 с.
3. Большой справочник резинщика. Ч.2. Резины и резинотехнические изделия/ Под ред. С.В. Резинченко, Ю.Л. Морозова. Москва : ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. 649 с.
4. Гришин Б.С. Резиновая промышленность России — от настоящего, через прошлое к будущему //Промышленное производство и использование эластомеров, 2015. № 1. С. 3-9.
5. Бузник В.М., Василевич Н.И. Материалы для освоения арктических территорий – вызовы и решения // Лаборатория и производство, 2020. №1 (11). С. 98-107.
6. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктов М.А. Особенности построения рецептур для морозостойких резин // Авиационные материалы и технологии, 2013. №3. С. 53-55.



**Контролируемая конверсия ферригидрита в наночастицы гетита:  
морфологические и структурные характеристики**  
*Болотская С.М.<sup>1</sup>, Дзеранов А.А.<sup>2</sup>, Панкратов Д.А.<sup>2</sup>, Сутормин О.С.<sup>1</sup>, Дурягин А.В.<sup>1</sup>,  
Кыдралиева К.А.<sup>2</sup>*

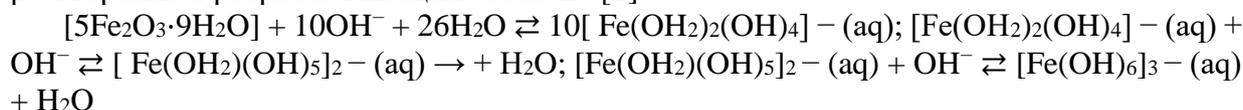
*Аспирант, 1 года обучения*

<sup>1</sup>*Сургутский государственный университет, химический факультет, Сургут, Россия*

<sup>2</sup>*Московский авиационный институт, Москва, Россия*

*E-mail: bolotskaya\_sm@surgu.ru*

Наночастицы (НЧ) гетита ( $\alpha$ -FeOOH) являются наиболее термодинамически стабильной формой (оксигидр)оксидов железа, что обуславливает их широкое применение в ремедиационных мероприятиях, в качестве пигментов, в биомедицинских приложениях. Условия синтеза НЧ влияют на микроструктуру, размер, агрегативное поведение частиц, а также форму образующихся частиц, определяющих их магнитное поведение. В настоящем исследовании НЧ гетита получены медленным старением (в течение 3-х дней) суспензии ферригидрита, полученной путем соосаждения солей железа в щелочной среде при комнатной температуре. Термодинамическая нестабильность ферригидрита при  $\text{pH} > 10$  способствует образованию гетита в результате процессов растворения и рекристаллизации согласно [1]:



Физико-химическая характеристика полученного образца наночастиц гетита методами рентгенофлуоресцентного анализа, рентгенофазового анализа, мессбауеровской спектроскопии (рис.1) и низкотемпературной адсорбции азота (по БЭТ) позволила установить элементный состав образца, %: Fe - 85,02; O - 14,53; фазовый состав, соответствующий фазе гетита;  $S_{\text{ВЕТ}}$  - 69 м<sup>2</sup>/г, V и d пор - 0,27 см<sup>3</sup>/г и 3,5 нм соответственно.

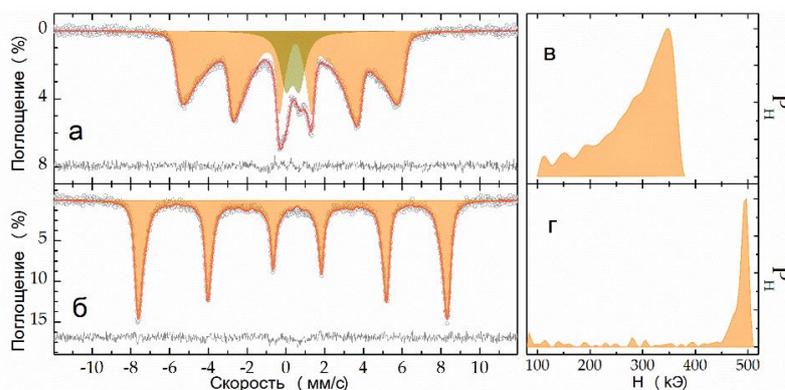


Рис. 1. Мессбауеровские спектры при 295 К и 78 К и функции вероятности распределения магнитных полей для НЧ гетита

Контролируемый медленный синтез НЧ гетита путем конверсии ферригидрита в отличие от существующих быстрых способов синтеза [2] позволил получить монофазные и монодисперсные, однородные по размеру НЧ гетита, что важно для воспроизводимости магнитных, сорбционных и других функциональных свойств.

*Исследование поддержано Департаментом образования и науки Ханты-Мансийского автономного округа - Югры, проект № 2023-227-05.*

#### Литература

1. Cudennec Y., Lecerf A. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited // J Solid State Chem. 2006. Vol. 179. P. 716-722.
2. Raffaella M. M., Zoli L., Sani E. Synthesis and characterization of goethite ( $\alpha$ -FeOOH) magnetic nanofluids // Int J Thermofluids. 2020. Vol. 15. P. 100169.



**Оптические свойства тонких плёнок g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  
полученных методом быстрого термического осаждения**

**Буй К.Д.<sup>1</sup>, Нгуен В.Т.А.<sup>2</sup>**

*Аспирант, 1 год обучения*

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ),  
Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [congdoan6997@gmail.com](mailto:congdoan6997@gmail.com)*

Графитоподобный нитрид углерода (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) – это двумерный материал, представляющий интерес для фотохимии и преобразования и хранения энергии благодаря таким преимуществам, как стабильность, низкая стоимость и изобилие на земле [1]. Среди методов синтеза интерес представляет метод «снизу вверх», основанный на осаждении тонкой плёнки материала на подложку. Это необходимо для повышения производительности тонкой плёнки в конкретных областях применения. В данной работе метод осаждения меламина используется в условиях очень короткого времени реакции (3-5 минут) и температур от 550 до 620°C., чтобы проанализировать его влияние на изменение структуры и оптических свойств g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [2].

Анализ спектров фотолюминесценции плёнок g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, синтезированных при различных условиях синтеза, показал уменьшение интенсивности ФЛ с повышением температуры синтеза и сдвиг пика в сторону увеличения энергии спектра ФЛ плёнки g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на кремниевой подложке.

Проанализированы спектры пропускания плёнки g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на стеклянной подложке. Коэффициент пропускания плёнок g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> увеличился на 20% при повышении температуры синтеза с 550 до 600°C. Полученные результаты указывают на то, что оптическая прямая ширина запрещённой зоны увеличивается очень незначительно (2,95 - 2,98эВ) и не прямая не меняет (2,79эВ) при изменении температуры синтеза g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Методом Свейнпола по спектру пропускания были определены показатель преломления *n* (от 2,0 до 2,3) и толщина плёнки g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на стеклянной подложке.

Экспериментальные результаты показывают, что изменение температуры во время синтеза g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> методом быстрого термического осаждения приводит к изменению оптических свойств, формы поверхности, соотношения элементного состава и толщины g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Когда температура синтеза составляет от 550 до 600°C, последовательно происходит образование тонкой пленки (образующей три-*s*-триазиновые группы), приводящее к увеличению толщины, когда температура повышается до 620°C, сопровождается разложением триазинового кольца, вызывая появление наностержней на поверхности плёнка, которая препятствует образованию плёнки g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Кроме того, внутри плёнки g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> происходит процесс разрушения слабых связей между слоями или процесс сжатия, поскольку давление внутри трубки увеличивается, в результате чего плёнка g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> уменьшается.

Таким образом, показано влияние условий синтеза на структуру и оптические свойства плёнок g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученных методом быстрого термического осаждения на кремниевые и стеклянные подложки. Полученные результаты могут представлять интерес для фотокаталитических и фотоэлектрических применений [3].

### **Литература**

1. Hoh N. Y., Zhang Y., Zhong Y. L., Bao Q. Harnessing the potential of graphitic carbon nitride for optoelectronic applications // *Advanced Optical Materials*. 2021. Vol. 9. № 16. P. 2100146.
2. Chubenko E. B., Maximov S. E., Bui C. D., Pham V. T., Borisenko V. E. Rapid chemical vapor deposition of graphitic carbon nitride films // *Materialia*. 2023. Vol 28. P. 101724.
3. Александрова О.А., Жилина Д.В., Максимов А.И., Мошников В.А., Муратова Е.Н., Налимова С.С., Терукова Е.Е., Теруков Е.И. Альтернативная энергетика: учеб. пособие (СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ»), 2022. 112 с.





**Сложный ванадат-ниобат кальция-иттербия-европия: изменение нелинейно-оптических свойств, граница неоднофазности**

**Вакиин А.И., Галлямов Э.М., Титков В.В.**

*Студент 2 курс*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: [artemfox57@gmail.com](mailto:artemfox57@gmail.com)*

Вещества со структурой витлокит обладают широким диапазоном свойств: сегнетоэлектричество, нелинейно-оптическая активность, люминесценция, ионная проводимость [1]. Эти свойства ярко меняются при допировании в катионной и анионной части. Изменяя состав вещества, мы можем влиять на его структуру, которая, в свою очередь, влияет на свойства. В отличие от витлокитоподобных сложных фосфатов кальция, аналогичные соединения редкоземельных и d-металлов пока не так подробно исследованы [2].

Привнесение ниобия в анионную часть в аналогичных соединениях повышает интенсивность сигнала ГВГ. Также, добавление небольшого количества европия в соединение (1%) создаст люминесцентные свойства. По характеру линий люминесценции мы сможем сделать выводы о структуре вещества. В качестве исходной матрицы был взят  $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$  [3]. Были поставлены задачи увеличения сигнала ГВГ и изучения люминесценции.

Результаты показали, что сигнал ГВГ действительно немного увеличивается вплоть до границы неоднофазности. Параметры и объём элементарной ячейки растут также до границы неоднофазности. После достижения границы они остаются примерно постоянными.

Таблица 1. Зависимость сигнала ГВГ (кварцевый эталон) от содержания ниобия.

x	0.07	0.14	0.21	0.35
a	10.8308(5)	10.836(3)	10.859(1)	10.853(1)
c	37.809(2)	37.82(1)	37.893(5)	37.884(4)
v	3841.0(4)	3846(2)	3869.5(8)	3864.1(8)
ГВГ	48	47	50	47

Таким образом, установлено соответствие состав-структура-свойства для составов  $\text{Ca}_9\text{Yb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{NbO}_4)_x$ . Нелинейно-оптические свойства значительно превосходят кварцевый эталон.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 24-13-00148 и в рамках государственного задания "Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности" № АААА-А21-121011590086-0.*

**Литература**

1. Лазоряк Б.И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами // Успехи химии 1996. т. 65. №. 4. с. 307-325.
2. Belik A.A. New noncentrosymmetric vanadates  $\text{Sr}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$  (R = Tm, Yb, and Lu): synthesis, structure analysis, and characterization // Chem. Mater. 2005. Vol. 17, Iss. 1. P. 122–129.
3. Lazoryak B.I. et al. Ferroelectric crystal  $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$  in the series of  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$  non-linear optical materials (R = REE, Bi, Y) // Journal of Materials Chemistry C. 2017. Vol. 5. P. 2301-2310.





## Исследование влияния примеси прекурсоров в плёнках гибридных перовскитов на оптоэлектронные свойства и стабильность перовскитных солнечных элементов

**Ван Чэньюань**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

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

Одной из наиболее динамично развивающихся ветвей фотовольтаики в настоящее время являются солнечные элементы на основе плёнок гибридных перовскитов состава  $ABX_3$ , ( $A = MA^+, FA^+, Cs^+$ ;  $B = Sn^{2+}, Pb^{2+}$ ;  $X = Cl^-, Br^-, I^-$ ) – "перовскитные солнечные элементы" (ПСЭ). В зависимости от особенностей процедуры синтеза плёнки перовскита, в материале, как правило, присутствуют примеси прекурсоров, например  $PbI_2$  и  $MAI$ . При этом, литературные данные, посвящённые влиянию отклонения состава плёнки перовскита от стехиометрического, противоречивы: в различных работах КПД и стабильность перовскитных солнечных элементов могут быть улучшены как с помощью внедрения примеси  $PbI_2$  в плёнку, так и с помощью удаления данной примеси.

Цель данной работы – определение влияния примесей иодидов ( $MAI$ ,  $FAI$ ,  $CsI$ ) и  $PbI_2$  в плёнках гибридных перовскитов на их оптоэлектронные свойства и стабильность солнечных элементов на их основе. В частности, были поставлены следующие задачи: 1) Получить плёнки  $MA_{0.25}FA_{0.75}PbI_3$  и  $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$  с заданным избытком органических или неорганических иодидов в диапазоне 0.5–10 мол. %; 2) Установить влияние избытка и недостатка  $PbI_2$  в смеси прекурсоров на состав, морфологию и люминесцентные свойства плёнок; 3) Изготовить образцы ПСЭ с использованием таких плёнок, определить приборные характеристики устройств; 4) Протестировать операционную стабильность образцов ПСЭ при длительном облучении и нагревании, выявить диапазон составов, для которого достигается наилучшая стабильность КПД устройств.

Морфология, фазовый состав образцов плёнок были исследованы с помощью растровой электронной микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии и рентгенофазового анализа. Для характеристики люминесцентных свойств и оценки динамики фотодеградации плёнок использовалась фотолюминесцентная спектроскопия. С помощью растворных подходов и вакуумного термического напыления были получены прототипы перовскитных солнечных элементов с "n-i-p" и "p-i-n" архитектурой: "FTO /  $TiO_2$  /  $SnO_2$  / Перовскит / Spiro-OMeTAD / Au" и "ITO / PTAA / AUDAI / Перовскит /  $C_{60}$  / BCP / Cu". Приборные характеристики устройств были определены с помощью вольтамперометрии при облучении симулятором солнечного облучения, операционная стабильность определялась при помощи отслеживания точки максимальной мощности устройств при постоянном облучении.

Для ПСЭ с "n-i-p" архитектурой установлено, что 2.5–10 мол. % избыток соли AX ( $MAI$ ,  $FAI$ ) приводит к уменьшению КПД до значений <5 % в сравнении с контрольными образцами (КПД около 15 %), предположительно, за счёт взаимодействия слоя перовскита с продуктами химической реакции между AX и компонентами дырочно-транспортного слоя. Для перовскита состава  $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$  наилучшей фотостабильностью как для индивидуальных плёнок, так и для прототипов ПСЭ обладают стехиометрические образцы предположительно, из-за меньшей концентрации дефектов в плёнке перовскита, что подтверждается данными фотолюминесцентной спектроскопии. При этом, для перовскита состава  $MA_{0.25}FA_{0.75}PbI_3$  избыток  $PbI_2$  около 2.5 %, способствует повышению начального КПД элементов и улучшению операционной стабильности образцов с "n-i-p" и "p-i-n" архитектурой: образцы с оптимальным количеством примеси  $PbI_2$  для наиболее стабильной "p-i-n" архитектуры сохраняют начальный КПД около 15% в течение более чем 500 ч непрерывного облучения.





## Сорбционные и поверхностные свойства материалов на основе терморасширенного графита с кремнийорганическим покрытием

**Волкова С.И.**

*Студент, 5 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) характеризуется развитой пористостью и высокой удельной поверхностью, что позволяет использовать этот материал в качестве перспективного сорбента органических загрязнителей из водных сред. Большая селективность сорбции углеводородов, а соответственно и лучшая эффективность использования ТРГ, может быть достигнута путём увеличения гидрофобности материала. Природный графит достаточно гидрофобен, однако в зависимости от условий получения ТРГ может проявлять и гидрофильные свойства из-за наличия остаточных кислородных групп [1]. Для уменьшения смачиваемости водой, можно наносить на поверхность ТРГ кремнийорганические покрытия с гидрофобными органическими заместителями [2]. Получение материалов на основе ТРГ можно разделить на несколько стадий: интеркалирование, гидролиз, терморасширение и прессование. Перспективным методом получения ТРГ при сравнительно низких температурах (от 200 °С) является электрохимический способ с применением азотной кислоты. 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 поверхностных свойств 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 300 и 500 °С с образованием ТРГ и его прессование в таблетки плотностью от 0,03 до 0,07 г/см<sup>3</sup>.

Кинетика сорбции определялась путем взвешивания образца ТРГ при касании октана или воды в течение процесса. На основе кривых сорбции из модели Вебера-Морриса, описывающей адсорбцию в режиме внутреннего диффузионного контроля, были рассчитаны константы скорости сорбции  $K_s$  (кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-0,5</sup>). Этот параметр зависит от свойств жидкости, геометрии пор и поверхностных свойств сорбента. Было выявлено влияние изменения плотности, температуры обработки ОГ-ЭХ и его пропитки в растворе  $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ , на поверхностные характеристики и сорбционные способности по отношению к воде и октану материалов на основе ТРГ.

### 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.





## Исследование климатической устойчивости уплотнительных резин на основе смесей каучуков при старении на воздухе в условиях крайнего севера

Гаврильев Т.А

4 курс бакалавриата

Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, Якутск, Россия

E-mail: [timur.gavr45@gmail.com](mailto:timur.gavr45@gmail.com)

В 2023 году через Северный морской путь, кратчайший морской путь между Европейской частью России и Дальним Востоком, транзит достиг рекорда в 2.1 млн т. Климат, как и во всей Арктической зоне РФ, холодный и крайне суровый, кроме того, отличается высокой влажностью, соленасыщенностью, резкими перепадами температур с переходом через 0 °С, присутствием озона в атмосфере, а также наличием УФ-излучения. Все эти факторы приводят к ускоренному старению полимеров, в том числе эластомерных уплотнительных материалов. Как было показано в Республике Саха (Якутия), до 30% случаев выхода из строя машин и механизмов и их внеплановых простоев в зимнее время в климатических условиях, характерных для Крайнего Севера, связаны с разрушением или частичной потерей работоспособности серийных резиновых деталей вследствие неправильного выбора эластомерной основы или снижением низкотемпературных характеристик материала при совместном воздействии климатических и эксплуатационных факторов.

В лабораторных условиях нельзя смоделировать поведение эластомерных материалов при совместном воздействии различных климатических и эксплуатационных факторов, поэтому для достоверной оценки их работоспособности требуется проведение натурных испытаний. Целью работы является оценка работоспособности ранее разработанные резины на основе смесей каучуков разной полярности (БНКС-18, СКД, СКИ-3) при натурной экспозиции в условиях климата Северных регионов Республики Саха (Якутия).

Впервые проведено старение на воздухе образцов резин на основе смесей морозостойких каучуков в условиях Арктики (пгт. Тикси) в течение 12 месяцев.

В результате проведенных исследований, было установлено что физико-механические показатели резин после натурной экспозиции критически не меняются (в пределах 10 %), остаточная деформация сжатия также несколько снижается, остается на приемлемом уровне. Однако происходит значительное снижение коэффициента морозостойкости (Кв). На 12 месяце Кв при – 50 °С падает до 0,1, что уже считается недостаточным для сохранения работоспособности подвижных уплотнителей [1]. Это связано с уменьшением содержания пластификатора (Рис.1), определенного с помощью ИК-спектроскопии.

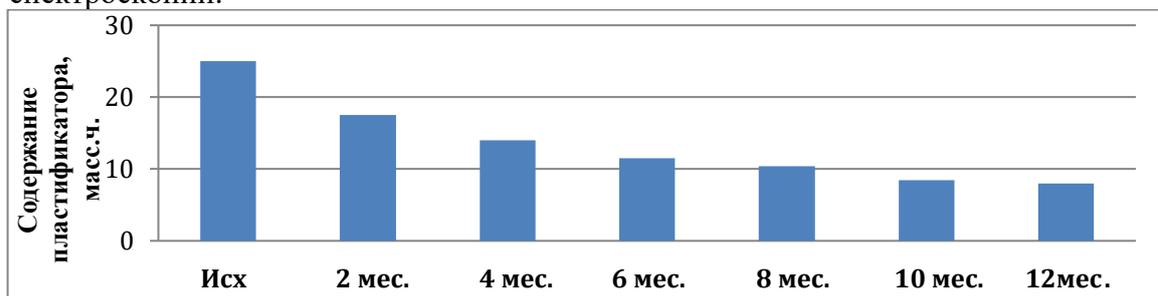


Рис. 1. Содержание пластификатора в резине от времени экспозиции

Снижение эксплуатационных свойств объясняется разрушением поверхности материала, вследствие протекания окислительных процессов (окисления, озонирования) старения эластомеров и диффузионных процессов, вызывающих необратимую потерю части пластификатора.

### Литература

1. Бухина, М. Ф. Морозостойкость эластомеров / М. Ф. Бухина, С. К. Курлянд, – Москва : Химия, 1989. – 176 с.



**Сложный ванадат стронция-лютеция: изменение свойств при замещении стронция на свинец****Галлямов Э.М., Титков В.В., Марагаева В.Н.***Аспирант, 2 год обучения**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [e.m.gallyamov@gmail.com](mailto:e.m.gallyamov@gmail.com)*

Аналоги минерала витлокит интенсивно исследуются в последние десятилетия [1]. Они обладают нелинейно-оптическими, сегнетоэлектрическими, а значит и пьезо-, и пироэлектрическими, ион-проводящими свойствами, люминесцентные свойства проявляются при допировании. Таким образом, витлокитоподобные материалы имеют перспективу использования в качестве рабочих тел лазеров, пиро- и пьезо-датчиков, кристаллов для изменения частоты света в 2 раза, средств внутреннего освещения, защиты от подделок. В отличие от сложных фосфатов кальция, витлокитоподобные соединения редких и рассеянных металлов пока не так подробно исследованы [2].

Для практического применения необходимо оптимизировать проявляющиеся свойства соединений. Исходя из уже известного  $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{VO}_4)_7$  [2], были поставлены задачи увеличения сигнала ГВГ и уменьшение температуры фазового перехода. Последнее необходимо для того, чтобы иметь возможность заполяризовать получающийся сегнетоэлектрик.

Повышение содержания свинца привело к закономерному повышению параметров и объема элементарной ячейки (Таблица 1). Привнесение свинца в систему должно было, исходя из наших предположений, увеличить сигнал генерации второй оптической гармоники и снизить температуру фазового перехода. Оказалось, что сигнал ГВГ наоборот уменьшается (Таблица 1). При этом также понижается температура фазового перехода. Это было ожидаемым следствием облегчения вращения ванадиевого тетраэдра в структуре.

Таблица 1. Зависимость сигнала ГВГ (кварцевый эталон) от содержания свинца.

x	0	0.25	0.75	1.25
ГВГ	15	13	8	2
a	11.1749(9)	11.1958(3)	11.229(1)	11.251(1)
c	39.652(4)	39.716(2)	39.838(6)	39.947(4)
V	4288.3(7)	4311.3(2)	4350(1)	4379.4(8)

Таким образом, установлено соответствие состав-структура-свойства для составов  $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Lu}(\text{VO}_4)_7$ . Нелинейно-оптические свойства значительно превосходят кварцевый эталон. Температура фазового перехода закономерно снизилась.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 24-23-00061 и в рамках государственного задания "Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности" № АААА-А21-121011590086-0.*

**Литература**

1. Лазорьяк Б.И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами // Успехи химии 1996. т. 65. №. 4. с. 307-325.
2. Belik A.A. et al. New Noncentrosymmetric Vanadates  $\text{Sr}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$  (R = Tm, Yb, and Lu): Synthesis, Structure Analysis, and Characterization // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. Iss. 1 P. 122-129.





## Органо-неорганический композит на основе полиэфирэфиркетона для применения в костной инженерии

*Герасимова Д.С., Молоканов Г.О., Шульгин А.В., Селякова Д.Ю., Москалюк О.А.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Балтийский федеральный университет им. И. Канта,  
Калининград, Россия*

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

Будущее костной инженерии лежит за индивидуальным подходом к каждому пациенту. Аддитивные технологии, основываясь на данных компьютерной томографии могут помочь в реализации такого подхода на практике: реконструктивная хирургия утраченного фрагмента черепа, челюстно-лицевая хирургия, межпозвоночные кейджи, протезирование [1]. Создание полимерных композиционных материалов позволяет индивидуализировать имплантат и придать ему требуемые эксплуатационные свойства в отличие от полимерных и металлических серийно выпускаемых изделий.

Целью данной работы было создание композитного материала на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) и минерального высокодисперсного наполнителя для изготовления индивидуальных трехмерных конструкций методами лазерного селективного спекания и FDM.

ПЭЭК является одним из наиболее перспективных представителей семейства полиарилэфиркетонов и входит в категорию высокотемпературных конструкционных полимеров. Используется не только в машиностроении и аэрокосмической отрасли, но и в медицине благодаря биосовместимости. Этот полимер содержит эфирные и кетоновые группы, соотношение и положение которых влияет на температуру плавления и стеклования. Преобладание кетоновых групп повышает полярность и жесткость, а, следовательно, температуру стеклования и точку плавления [2]. В нашей работе использовался ПЭЭК, синтезированный в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета имени Х. М. Бербекова.

Экспериментальные образцы композита были получены нами в лабораторных условиях методом смешения в расплаве с применением двухшнекового микросмесителя Xplore MC15 HT Micro Compounder. В зависимости от типа и концентрации наполнителя были отработаны режимы смешения в диапазоне температур от 593 до 703К. Концентрации наполнителя были минимальными и составляли от 0,1 до 5%.

Оценка механических свойств экспериментальных образцов проводилась на универсальной испытательной машине Instron 34ТМ-10 при одноосном растяжении. Базовая длина составляла 150 мм, скорость растяжения 10 мм/мин. В результате эксперимента были получены диаграммы растяжения, на основе которых были определены прочность при разрыве, удлинение при разрыве, предел текучести при растяжении и начальный модуль упругости. Показано, что малые концентрации наполнителя способствуют повышению пластичности полимерной матрицы в 2 раза (удлинение при разрыве повышается до 10%). При концентрации наполнителя 5% материал становится хрупким. В дальнейшем планируется провести с полученными образцами клеточные испытания для оценки применимости материала в костной имплантологии.

### Литература

1. Panayotov I.V., Orti V., Cuisinier F., Yachouh J. Polyetheretherketone (PEEK) for medical applications // J Mater Sci: Mater Med. 2016. Vol. 27.
2. Maloo L. M., Toshniwal S. H., Reche A., Paul P., Wanjari M. B. A Sneak Peek Toward Polyaryletherketone (PAEK) Polymer: A Review // Cureus. 2022. Vol. 14.
3. Wei Z., Zhang Z., Zhu W., Weng, X. Polyetheretherketone development in bone tissue engineering and orthopedic surgery // Frontiers in bioengineering and biotechnology. 2023. Vol. 11.



**Модификация многослойных углеродных нанотрубок в присутствии ферроцена****Головенко Е.А.<sup>1,2</sup>, Исламова Р.М.<sup>2</sup>**

Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет  
им. Ж.И. Алферова, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Институт химии, Санкт-Петербург, РоссияE-mail: [catherineoknevolog@gmail.com](mailto:catherineoknevolog@gmail.com)

Модификация углеродных нанотрубок (УНТ) ферроценом и его производными открывает новые возможности для их применения в качестве компонентов полупроводниковых устройств, гетерогенных катализаторов [1] и в области конструирования молекулярных машин [2]. Одним из перспективных способов модификации нанотрубок является реакция лигандного обмена между ферроценом и гексагональными фрагментами УНТ [3]. В результате данной реакции происходит образование полусэндвичевого комплекса  $\text{CpFe}^+$ , который участвует в модификации УНТ. Однако на сегодняшний день в литературе отсутствуют данные, экспериментально подтверждающие координацию атома железа к поверхности УНТ, что является важным как с фундаментальной точки зрения, так и с практической для расширения круга применения модифицированных УНТ.

В данной работе проведена модификация многослойных УНТ (МУНТ) ферроценом по реакции лигандного обмена в присутствии  $\text{AlCl}_3$ . Полученный продукт ( $\text{CpFe}^+$ -МУНТ) был проанализирован методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС). КРС спектры исходных и модифицированных МУНТ в диапазоне  $950\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  и их разложение по фойгтовскому контуру представлены на Рис. 1. Также образцы были исследованы с использованием просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Проведенные исследования подтвердили координацию атома железа к поверхности МУНТ.

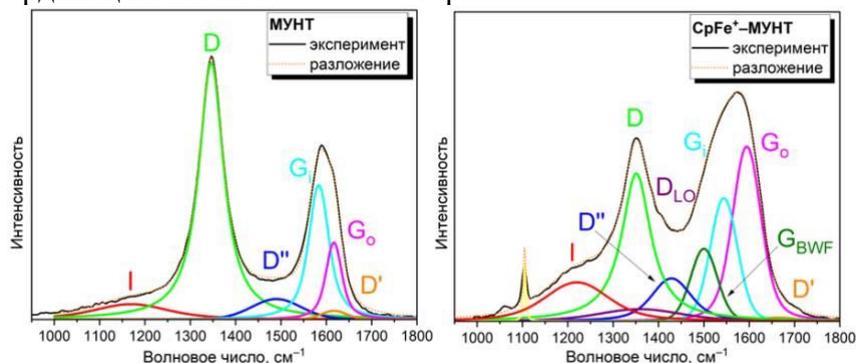


Рис. 1. КРС спектры в диапазоне  $950\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  и их разложение (фойгтовский контур)

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект 95408157).

**Литература**

1. Zhang, Z., Turner, C. H. Structural and Electronic Properties of Carbon Nanotubes and Graphenes Functionalized with Cyclopentadienyl-Transition Metal Complexes: A DFT Study // J Phys Chem. C 2013. Vol. 117. P. 8758–8766.
2. Li, X., Qi, F., Zhao, R., Qiu, Z., Li, Y., Long, M., Zhou, G. Multi-Functional Switch Effect in Interlocking Molecular Rotators-on-Graphene Systems Using Electric Fields. J Mater Chem C 2022. Vol. 10. P. 5292–5302.
3. Liu, I.-C., Huang, H.-M., Tsai, H.-C., Hsu, C.-H., Tsiang, R. C.-C. Preparing a Styrenic Polymer Composite Containing Well-Dispersed Carbon Nanotubes: Anionic Polymerization of a Nanotube-Bound *p*-Methylstyrene. Macromolecules 2004. Vol. 37. P. 283–287.



**Исследование влияния параметров электроосаждения на процесс нанесения и стабильность композиций на основе водоразбавляемых олигомеров для получения покрытий методом катодного электроосаждения**

**Горбунова А. О., Акар Каунг Мьит, Силаева А.А.**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

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

*E-mail: [anyuta.gorbunova.2002@mail.ru](mailto:anyuta.gorbunova.2002@mail.ru)*

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. В предыдущих исследованиях был синтезирован водорастворимый эпоксиаминный олигомер [1], разработана технология получения пигментной пасты на его основе [2] и синтезирован водоразбавляемый блокированный изоцианат [3]. Важным параметром композиций является рН водных эмульсий. Олигомеры, переведенные в водорастворимое состояние представляют собой полиэлектролиты, поэтому стабильность эмульсий на их основе зависит от значения рН. В данной работе были определены значения Дзета-потенциала с помощью анализатора Zetasizer Wave II данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Дзета потенциал эмульсий

Образец	рН	Дзета-потенциал, мВ
Водная эмульсия на основе блокированного полиизоцианата	3,8	+46 мВ
Водная эмульсия на основе модифицированного эпоксиаминного аддукта	4,1	+11 мВ
Совмещенная эмульсия на основе эпоксиаминного аддукта и блокированного полиизоцианата	4,4	+23 мВ

Значения Дзета-потенциала положительные, что соответствует природе исследуемых полиэлектролитов, поскольку они представляют собой четвертичные аммонийные соли. Наибольшей стабильностью, о чем свидетельствуют значения Дзета-потенциала, обладает эмульсия на основе блокированного полиизоцианата. В данной работе также определено влияние параметров электроосаждения на процесс нанесения совмещенной эмульсии связующего и пигментной пасты и проведена оценка свойств покрытий. Проведено нанесение покрытий из полученных композиций при напряжении в интервале от 50 В до 300В, времени нанесения от 60 с до 180 с, при различных значениях рН и температуры. При значении рН 5,5-6 происходит формирование покрытий с большей толщиной, при рН 4,0-5,0 формируются покрытия меньшей толщины.

#### 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.



## Исследование сорбционного извлечения органических соединений из сточных вод и отработанных технологических растворов

Гордионюк И.А., Джима С.В.

Студент

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
факультет «Технологии неорганических веществ и высокотемпературных  
материалов», Москва, Россия

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

Для оценки эффективности использования сорбентов из активированного угля для очистки сточных вод от соединений, содержащих органические компоненты, было проведено много различных исследований. В состав органических загрязнений входят белки, органические растворители, углеводы, жиры, нуклеиновые кислоты, красители, а также ароматические галогениды или нитроароматические вещества. Наиболее распространенными органическими загрязнителями являются стойкие органические загрязнители (СОЗ), которые представляют собой химические соединения и смеси на основе углерода, включающие промышленные химикаты, такие как полихлорированные дифенилы (ПХД), пестициды, фармацевтически активные соединения (ФАКС), триметоприм (ТМП), пентахлорфенол (ПХФ) и прочие отходы, такие как диоксины. Поэтому важно проводить очистку сточных вод от загрязнений, содержащих органические компоненты [1].

Принципиальная схема переработки жидких отходов, содержащих органические и неорганические компоненты, методом сорбции представлена на рисунке 1.

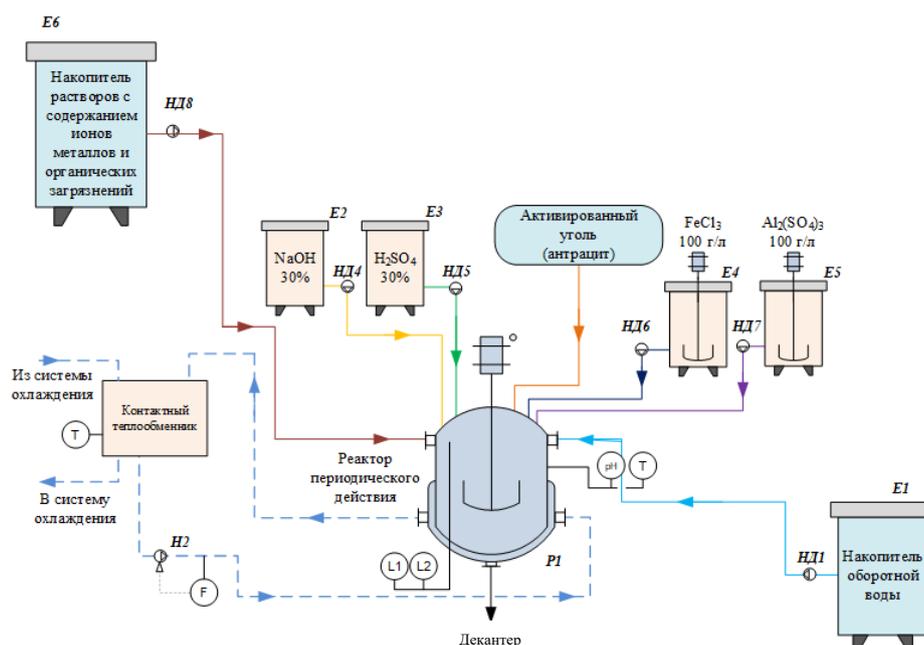


Рис.1. Принципиальная схема переработки жидких отходов

В данной работе было проведено две стадии очистки сточных вод от органических соединений и тяжелых металлов. Стадия нейтрализации происходила путем добавления раствора гидроксида натрия с массовой долей 30 масс.%. В стадии коагуляции использовались растворы хлорида железа и сульфата алюминия, а также активированный уголь. Было выявлено, что использование активированного угля на стадии коагуляции увеличивает эффективность процесса.

### Литература

1. Brodskiy, Vladimir & Perfileva, Anna & Ilin, Valeriy & Kisilenko, Pavel & Malkova, Yulia. (2021). Technological Solutions For The Extraction Of Heavy Metals And Petroleum Products From Wastewater By Electroflotation With Subsequent Filtration And Sorption On Activated Carbons



## Разработка методов получения гибридных систем на основе оксида графена и фталоцианината цинка

Горшкова А.И.<sup>1</sup>, Нугманова А.Г.<sup>2</sup>, Калинина М.А.<sup>2</sup>

Студентка, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, фундаментальной физико-химической инженерии факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>ИФХЭ РАН, Москва, Россия

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

Разработка новых материалов для гетерогенного фотокатализа, как альтернативного направления для снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду и открывающего новые возможности для химической технологии (конверсия CO<sub>2</sub>, генерация H<sub>2</sub>, очистка сточных вод и др.) является приоритетной междисциплинарной задачей на стыке физической, коллоидной, супрамолекулярной химии, материаловедения и нанотехнологии.

Одними из наиболее перспективных материалов для фотокатализа являются гибридные материалы, которые сочетают в себе органические и неорганические компоненты таким образом, чтобы обеспечить синергию свойств. В качестве органического компонента могут использоваться макроциклические хромофоры, например, фталоцианины, которые обладают высокой степенью экстинкции и собственной фотокаталитической активностью. В качестве неорганического компонента может быть использован оксид графена: наличие кислородсодержащих групп и планарная геометрия способствуют интеграции с органическим компонентом без необходимости предварительной модификации, а оптическая прозрачность и низкий уровень Ферми обеспечат высокую фотокаталитическую активность гибридного материала в целом.

Оксид графена был синтезирован по модифицированному методу Хаммерса. В качестве фотоактивного компонента был выбран водорастворимый цинковый комплекс 2,3,9,10,16,17,23,24-окта[(3,5-бискарбоксилат натрия) фенокси] фталоцианината (ZnPc<sub>16</sub>), обладающий способностью к генерации синглетного кислорода [1]. Синтез гибридных систем на основе ОГ и ZnPc<sub>16</sub> осуществлялся с помощью гидротермального синтеза двумя способами: за счет прямой интеграции и координационных взаимодействий с использованием связующего металлокластера – ацетата цинка (Zn(OAc)<sub>2</sub>) [2].

С помощью различных физико-химических методов анализа (СЭМ, флуоресцентная микроскопия, ПРД и др.) была подтверждена успешная интеграция ZnPc<sub>16</sub> с нанолитами ОГ и изучены морфология и структура полученных гибридных материалов. Согласно данным УФ-видимой спектрофотометрии установлено, что системы, полученные прямой интеграцией ZnPc<sub>16</sub> в неорганическую матрицу не устойчивы и не проявляют фотокаталитическую активность. В то время как, гибридный материал, полученный за счет координационных связей между компонентами с использованием Zn(OAc)<sub>2</sub>, способен проявлять фотокаталитическую активность в реакциях окислительной фотодегградации родамина 6G, 1,5-дигидроксиафталина и 1,4-нитрофенола.

Полученные результаты показали, что метод нековалентной сборки гибридного материала с использованием металлокластера в качестве связующего компонента позволяет получить более стабильные и эффективные фотокатализаторы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-73-00095.

### Литература

1. Liu W., Jensen T.J., Fronczek F.R., et al. Synthesis and cellular studies of nonaggregated water-soluble phthalocyanines // Journal of Medicinal Chemistry. 2005. V. 48. No 4. P. 1033–1041.
2. Nugmanova, A. G., Gorshkova, A. I., Yagodin, A. V., et.al. Noncovalent Stabilization of Water-Soluble Zinc Phthalocyaninate in Graphene Oxide Hydrosol // Colloid Journal. 2023. P. 1-14.





## Полупроводниковые материалы на основе трифениламинтиофеновых молекул с различными типами «якорных» групп

Градова А.В.<sup>1,2</sup>, Сухорукова П.К.<sup>1,2</sup>, Балакирев Д.О.<sup>1</sup>, Луносов Ю.Н.<sup>1</sup>

Студентка, 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

E-mail: [anna.gradova@chemistry.msu.ru](mailto:anna.gradova@chemistry.msu.ru)

Сопряженные ариламиносодержащие органические полупроводниковые материалы уже давно и активно исследуются и используются в качестве вспомогательных интерфейсных слоев в различных органических и гибридных оптоэлектронных устройствах. Популярность их выбора обуславливается уникальным комплексом свойств подобных материалов, сводящимся к комбинации высоких зарядово-транспортных характеристик, а также к возможности тонкой настройки электрохимических и оптических свойств путем модификации их химической структуры. При этом, анализ актуальной литературы показывает, что введение в их структуру функциональных «якорных» групп, повышающих адгезию органического полупроводникового материала на поверхности неорганического электрода или активного слоя, позволяет в существенной мере повысить не только КПД, но и долговременную стабильность всего устройства в целом. Однако, стоит отметить, что систематические исследования влияния типа и природы «якорной» группы на результирующие свойства полупроводниковых материалов, а также на выходные характеристики устройств в литературе не упоминаются.

В ходе данной работы был проведен синтез ряда новых олигомеров на основе сопряженного трифениламин-тиофенового фрагмента, модифицированного различными «якорными» группами AG (Рис. 1). Высокая чистота и заданное молекулярное строение всех полученных соединений были доказаны с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования. Были изучены и сопоставлены их оптические, термические и электрохимические свойства, а также их фазовое поведение, определены контактные углы смачивания, что позволило выбрать наиболее подходящие соединения для их дальнейшего тестирования в качестве вспомогательных интерфейсных слоев для гибридных перовскитных фотовольтаических устройств.

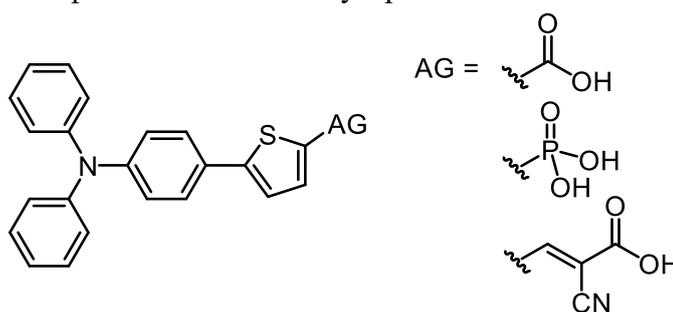


Рис. 1. Строение полученных олигомеров на основе трифениламина с различными «якорными» группами

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-01278.

## Фотостабилизация композитов на основе ПЭНП, модифицированных комплексной биоцидной добавкой

Грачева С.А.<sup>1</sup>, Менделеев Д.И.<sup>2</sup>, Герасин В.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: g\_svetlana2709@mail.ru

Для защиты полимерных материалов от биодеградации и биообрастания в ИНХС РАН были разработаны нетоксичные для человека комплексные биоцидные добавки (КБД) на основе биоцидов поликатионного типа и минерального носителя, пригодные для введения в различные полимеры [1], нецитотоксичные и не ухудшающие эксплуатационные характеристики покрытий [2].

Разработанные биоцидные композиты на основе ПЭНП 15803–020, ЧАС Arquad 2НТ-75 и КБД 1-4 (полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, адсорбированный на монтмориллоните с различным соотношением минеральной и органической фаз [2]) при натуральных испытаниях показали, что помимо защиты от биообрастания [3] введение КБД также существенно повышает стойкость материала к фотоокислительному старению [4].

Нами проведено ускоренное старение 100 мкм плёнок композитов, содержащих КБД в сравнении со стандартными составами, содержащими октабензофеноновый стабилизатор Riasorb UV-531 (УФС) или экранирующие добавки (мел, смесь оксида и стеарата цинка), а также включающих как УФС, так и КБД. Методами ИК-спектроскопии показано, что для композитов с КБД наблюдается замедление фотоокислительной деструкции ПЭНП по сравнению с экранированными образцами, а введение КБД в состав с УФС вдвое увеличивает период ингибирования (Рис. 1.).

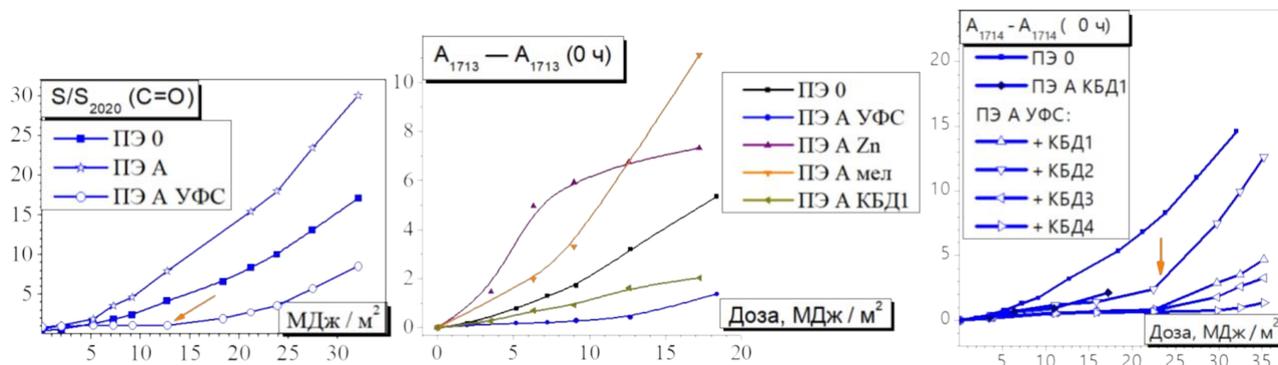


Рис. 1. Сравнение скорости окисления (карбонильный индекс по данным ИК) композитов различного состава под действием «мягкого» УФ ( $\lambda_{\max} = 365$  нм)

### Литература

- Герасин В.А., Менделеев Д.И., Куренков В.В., Меняшев М.Р. Гуанидинсодержащие органоминеральные комплексы как биоцидные добавки для полимерных композитов // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 7. С. 1139–1147.
- Герасин В.А., Журина М.В., Куренков В.В., Менделеев Д.И. и др. Возможности применения гуанидинсодержащих органоминеральных комплексов в качестве биоцидных функциональных добавок для водно-дисперсионных полимерных материалов // ВМС Б. 2023. Т. 65. № 5. С. 372–383.
- Zhurina M., Gannesen A., Martyanov S., Kallistova A., Gerasin V., Sivov N. и др. Use of Polyguanidine-Derivatives-Based Biocides for Microbial Growth Inhibition and for the Development of a Novel Polyethylene-Based Composite Material Resistant to the Formation of Multispecies Microbial Biofilms // KnE Life Sciences. 2022. Т. 7. № 1. С. 456–468.
- Менделеев Д.И., Легков С.А., Тихомиров В.А., Куренков В.В. и др. Натурные испытания стабильности композитов полиэтилена с органоминеральными биоцидными добавками в водных средах // ВМС А. 2023. Т. 65. № 1. С. 72–80



## Управление оптическими свойствами свободностоящих наностержней золота в различных средах

Давиденко Н.К.<sup>1</sup>, Сотничук С.В.<sup>1</sup>, Новиков В.Б.<sup>2</sup>, Загравский А.К.<sup>2</sup> Мурзина Т.В.<sup>2</sup>, Напольский К.С.<sup>1,3</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,  
Физический факультет, Москва, Россия

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

E-mail: nikolaykdvd763@gmail.com

Растущий интерес к гиперболическим метаматериалам (ГММ) связан с перспективами их применения в оптических и сенсорных устройствах [1]. Примером подобных материалов являются массивы наностержней золота в диэлектрической матрице, которые можно получить при помощи темплатного электроосаждения в пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА). Этот метод достаточно прост в применении и позволяет получать массивы наностержней заданной длины с высокой воспроизводимостью результатов [2]. Для управления оптическими свойствами массивов наноструктур темплат может быть удален частично или полностью, а пространство между наностержнями заменено на среду с нужной диэлектрической проницаемостью.

Целью данной работы являлось получение массивов свободностоящих золотых наностержней и исследование их оптических свойств в различных средах. Важной задачей являлось обеспечение вертикального расположения наностержней после удаления темплата с сохранением прозрачности образца.

В ходе работы были получены пористые темплаты АОА толщиной 35 мкм, имеющие средний диаметр пор 35 нм и среднее расстояние между ними 100 нм. При помощи темплатного электроосаждения из коммерческого электролита золочения Экомет 04-ЗГ при потенциале  $-1,0$  В были изготовлены массивы золотых наностержней различной длины от 250 до 1260 нм. После удаления сплошного золотого слоя, выполняющего роль токосъемника, нанокompозит с наностержнями приклеивали по периметру к предметным стеклам, и затем проводили растворение АОА в 30 мМ растворе NaOH. Далее, освободившееся пространство между наностержнями заполняли водой, этанолом, глицерином или нематическими жидкими кристаллами (ЖК) 5CB, и исследовали оптические свойства полученных метаматериалов.

В работе продемонстрирована возможность управления оптическими свойствами ГММ на основе наностержней золота как за счет изменения их длины, так и с помощью замены среды, окружающей металлические наносегменты. При увеличении длины наностержней от 435 нм до 1260 нм спектральный минимум пропускания света, соответствующий возбуждению плазмонного резонанса в продольном направлении (ENZ), смещается в длинноволновую область на 15 нм. А при увеличении показателя преломления среды, окружающей ГММ, происходит сдвиг минимума пропускания ENZ в сторону больших длин волн:  $ENZ_{\text{вод}} = 642$  нм;  $ENZ_{\text{этанол}} = 665$  нм;  $ENZ_{\text{глиц.}} = 676$  нм;  $ENZ_{5CB} = 688$  нм. Обнаруженная высокая чувствительность спектрального положения ENZ к показателю преломления среды вокруг наностержней, достигающая 86 нм/RIU, делает такие структуры перспективными для создания ГММ с управляемыми свойствами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-73-10176.

### Литература

1. Wang P. et al. Molecular Plasmonics with Metamaterials // Chem. Rev. 2022. Vol. 122, № 19. P. 15031–15081.
2. Ruiz-Clavijo A., Caballero-Calero O., Martín-González M. Revisiting anodic alumina templates: From fabrication to applications // Nanoscale. 2021. Vol. 13, № 4. P. 2227–2265.



## Синтез и исследование катализаторов на основе новых комплексов титана (IV) с лигандами OS- и OO-типов в реакции полимеризации олефинов

Давыдов Д.А.,<sup>1</sup> Магомедов К.Ф.,<sup>1</sup> Тускаев В.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 элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия.

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

Феноксиминовые комплексы титана (IV) являются одной из наиболее изученных групп пост-металлоценовых катализаторов реакции полимеризации олефинов. Использование каталитических систем на их основе в качестве катализатора реакции полимеризации этилена позволяет получать полимеры с очень высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. Но у подобных катализаторов существует и крупный недостаток: при использовании в качестве сокатализатора алюминийорганических соединений иминный фрагмент молекулы комплекса может вступать в реакцию с ними. Подобные реакции могут приводить к восстановлению или метилированию –C=N- фрагмента с получением другого феноксиминового комплекса [1]. Все это приводит к уменьшению срока существования потенциальной каталитической частицы, непредсказуемому и неуправляемому протеканию процесса полимеризации олефинов. Этих неприятностей можно избежать, если использовать в качестве лиганда комплекса молекулы, в которых нет подобного фрагмента или других фрагментов, способных вступать в подобные реакции: феноксамины, феноксифиры и фенокситиоэфиры.

В данной работе мы синтезировали дихлоридные и диалкоксидные комплексы титана (IV) с феноэфирными и фенокситиоэфирными лигандами. После этого они были протестированы в реакции полимеризации этилена с использованием алюминийорганических соединений в качестве сокатализаторов. Полученные комплексы исследованы методами <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- ЯМР и РСА.

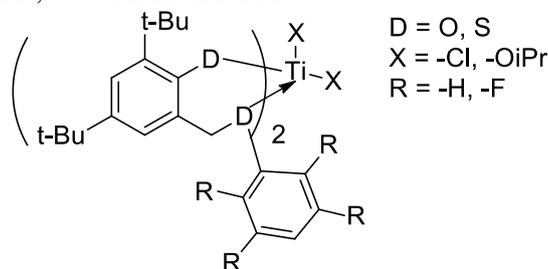


Рис.1. Строение синтезированных комплексов Ti(IV) с лигандами OS-, OO- типа

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 23-13-00089.

### Литература

[1] Matsui S., Mitani M., Saito J., Tohi Y., Makio H., Matsukawa N., Takagi Y., Tsuru K., Nitabaru M., Nakano T., Tanaka H., Kashiwa N., Fujita T. A Family of Zirconium Complexes Having Two Phenoxy-Imine Chelate Ligands for Olefin Polymerization. // Journal of American Chemical Society. 2001. Vol. 123. P. 6847-6856.



## Исследование сорбционного извлечения ионов $\text{Cu(II)}$ , $\text{Ni(II)}$ и $\text{Zn(II)}$ из сточных вод в колонне

Джима С.В., Гордионов И.А., Яворский А. Р.  
Аспирант

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
факультет ТНВиВМ, Москва, Россия  
E-mail: solwegen555@gmail.com

В работе изучено влияние концентрации солей на сорбцию ионов тяжелых металлов, таких как медь(II), никель(II) и цинк(II), из сточных вод.

Для изучения зависимости сорбционного извлечения ионов металлов от концентрации солей в колонне использовали растворы, содержащие ионы  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$  с суммарной концентрацией 100 мг/л, соотношение [1]:[1]:[1] pH модельного раствора 2,5 – соответствует pH кислых промышленных отходов. Сорбент: БАУ-А (ТУ 20.59.54-001-44972796-2020) вводился из расчета 1г сорбента на 100мл обрабатываемого раствора. Фон:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (соотношение [1]:[1]). Диапазон концентраций фоновых солей: 1 - 200г/л.

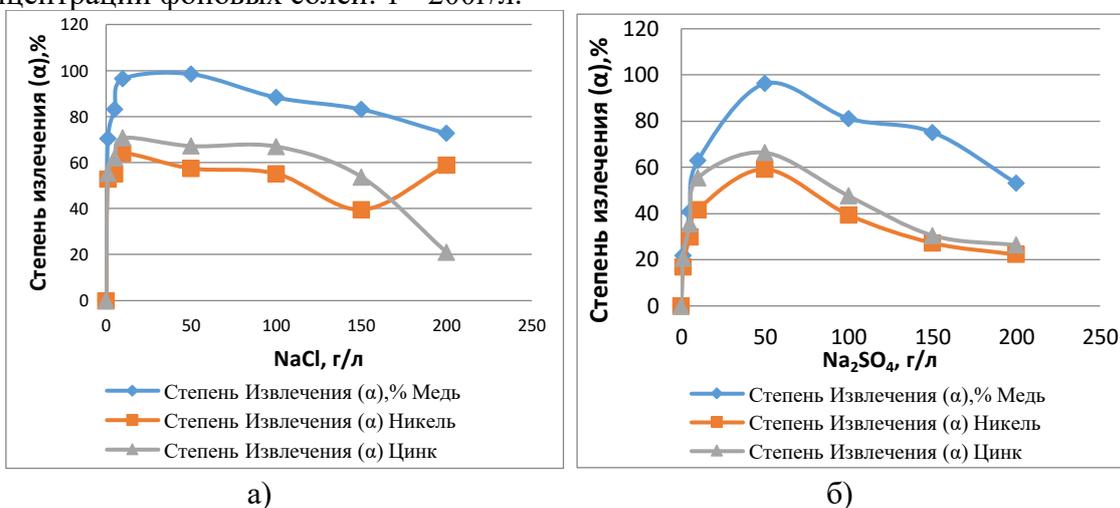


Рис.1. Зависимость сорбционного извлечения  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$  от концентрации а)  $\text{NaCl}$  б)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в растворе. Условия эксперимента: pH = 2,5; Скорость сорбции = 15мл/мин.

Таблица 1. Сравнительное представление процесса сорбции в реакторе и колонне.

Концентрация соли	Степень извлечения ( $\alpha$ ),% в реакторе			Степень извлечения ( $\alpha$ ),% в колонне		
	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn
1	48.958	24.645	53.578	70.549	52.890	55.326
5	64.808	26.801	55.103	83.175	55.133	62.098
10	96.875	29.167	56.419	96.345	63.938	70.751
50	94.000	30.171	54.580	98.444	57.444	67.148
100	85.989	30.483	53.198	88.263	55.170	66.962
150	77.164	30.000	52.862	83.076	39.549	53.757
200	69.171	28.785	44.967	72.597	58.770	20.990

Установлено, что сорбционное извлечение металлов зависит от концентрации солей в растворе. Сорбционное извлечение ионов  $\text{Cu}$  выше при использовании активированного угля в сорбционной колонне.

### Литература

1. Гайдукова А.М. Извлечение металлов переменной валентности из водных растворов с использованием электрохимических и физических методов: дис. ... канд. техн. наук. 05.17.03 - Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 2016. -155с.



## Влияние структуры терморасширенного графита на сорбционную способность и смачиваемость водой

Дивицкая Д. А.

Аспирант 2 год обучения

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

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

Терморасширенный графит (ТРГ) является перспективным макропористым сорбентом нефти и жидких углеводородов с поверхности воды [1]. Получение ТРГ включает синтез интеркалированных соединений графита (ИСГ), окисленного графита и его терморасширение. Способ получения ТРГ оказывает существенное влияние на структуру материала и его сорбционные свойства: сорбционную емкость и селективность сорбции воды/октана. Таким образом, целью настоящей работы было исследование связи структуры терморасширенного графита, полученного на основе бисульфата графита различных ступеней, с его сорбционными свойствами и смачиваемостью водой. Структура ТРГ исследована методами РФА, СЭМ, метода адсорбции-десорбции азота, ИК-Фурье-спектроскопии и КР спектроскопии.

Сорбционная емкость по отношению к воде и октану для порошкового ТРГ увеличивается с уменьшением номера ступени ИСГ (рис. 1 а), что связано с ростом пористости ТРГ. Для спрессованных компактов ТРГ ( $\rho = 0,03 \text{ г/см}^3$ ) сорбция октана практически не меняется ввиду одинаковой пористости таблетки, спрессованной из разных образцов ТРГ. Однако для таблетки из ТРГ на основе ИСГ 1 ступени сорбция воды резко возрастает (рис. 1 б). В результате работы было установлено, что хорошая смачиваемость водой ТРГ на основе ИСГ 1 ступени связана с высокой доступной краевой площадью поверхности кристаллитов, на которых сконцентрированы остаточные кислородные группы. Благодаря наличию данных групп полярная составляющая свободной поверхностной энергии вносит значительный вклад в смачиваемость материала. Смачиваемость и сорбционная способность по отношению к воде для ТРГ снижается по мере уменьшения краевой площади поверхности и полярной составляющей поверхностной энергии. Наименьшая площадь краевой поверхности с кислородными группами у ТРГ на основе ИСГ 4 ступени приводит к минимальной смачиваемости водой и соответственно самой высокой селективности сорбции октан/вода для ТРГ с  $\rho = 0,03 \text{ г/см}^3$ .

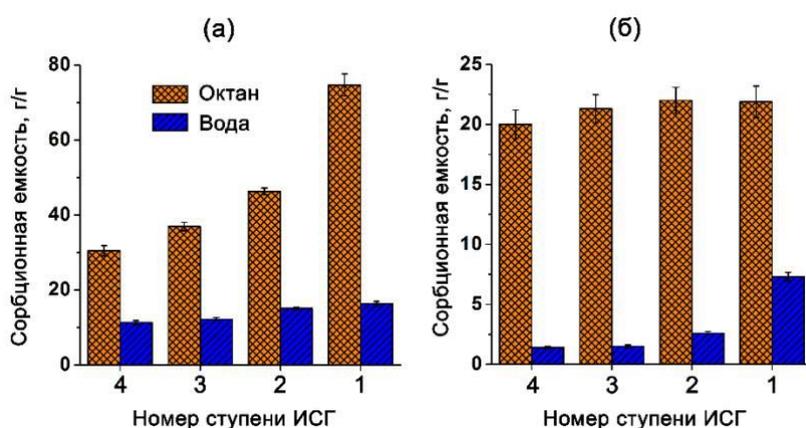


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости порошков ТРГ (а) и таблеток ТРГ (б) ( $\rho = 0,03 \text{ г/см}^3$ ) от номера ступени ИСГ (температура получения ТРГ  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### Литература

1. Toyoda M., Hou S., Huang Z-H., Inagaki M. Exfoliated graphite: room temperature exfoliation and their applications. // Carbon Letters 2023. V.33. P. 335-362.

**Синтез и структура гидратированных антимонов европия****Дугин А.Д., Ульянов М.Н.**

Студент, 1 курс магистратуры

Челябинский государственный университет,

физический факультет Челябинск, Россия

E-mail: [antonff201@gmail.com](mailto:antonff201@gmail.com)

Полисурьмяная кислота (ПСК) ( $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $2 < n < 6$ ) и соединения на ее основе являются потенциальными протонпроводящими материалами для низко- и среднетемпературных топливных элементов [1]. Это хорошо изученный кристаллический неорганический ионообменник, обладающий высокой протонной проводимостью до  $10^{-1}$  См/см и хорошей химической и термической стабильностью до  $400^\circ\text{C}$  [2].

Ранее сообщалось о влиянии Si и Ag на свойства ПСК [3,4]. В настоящей работе сообщаются результаты исследований синтеза и физико-химических свойств гидратированных антимонов европия. Из результатов термического анализа определено, что потеря массы, связанная с удалением газообразных продуктов, составила 17.65%, предположительно, данная потеря массы связана с удалением молекул воды. Введение в структуру ионов европия приводит к уменьшению количества стадий термических превращений и потери массы по сравнению с ПСК. По полученным данным на каждой стадии потери массы предлагаются химические превращения (Табл. 1), определен состав фаз на каждой стадии термолитиза, считая, что при термических превращениях количество атомов сурьмы не меняется, а термические превращения до  $700^\circ\text{C}$  в системе Eu-ПСК протекают в рамках структуры типа пирохлора.

Таблица 1. Химические превращения

№ стадии	Уравнение реакции
Стадия 1	$\text{Eu}_{0.67}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 13.31\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Eu}_{0.67}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 11.32\text{H}_2\text{O} + 1.99\text{H}_2\text{O}$
Стадия 2	$\text{Eu}_{0.67}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 11.32\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Eu}_{0.67}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 3.93\text{H}_2\text{O} + 7.39\text{H}_2\text{O}$
Стадия 3	$\text{Eu}_{0.67}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 3.93\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Eu}_{0.67}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 2.07\text{H}_2\text{O} + 1.86\text{H}_2\text{O}$
Стадия 4	$\text{Eu}_{0.67}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 2.07\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Eu}_{0.67}\text{Sb}_2\text{O}_6 + 2.07\text{H}_2\text{O}$

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00140.

**Литература**

1. Kovalenko L.Y., Burmistrov V.A., Lupitskaya Y.A., Yaroshenko F.A., Filonenko E.M., Bulaeva E.A. Ion exchange of  $\text{H}^+/\text{Na}^+$  in polyantimonic acid, doped with vanadium ions // Pure Appl. Chem. 2019. Vol. 92. P. 505-514.
2. Baetsle L.H., Huys D. Structure and ion-exchange characteristics of polyantimonic acid // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30. P. 639-649.
3. Yaroshenko F., Lupitskaya Y., Ulyanov M., Burmistrov V., Filonenko E., Galimov D., Uchaev D., Rubtsova E. Synthesis, microstructure, and electrophysical properties of surface-modified polyantimonic acid nanoparticles // J. Electrochem. Sci. Eng. 2023. Vol. 13(6). P. 911-921.
4. Yaroshenko F.A., Burmistrov V.A., Silova A.E., Lupitskaya Yu.A., Filonenko E.M., Timushkov P.V., Ulyanov M.N., Saunina S.I. Mechanochemical synthesis of ion-exchange silver forms of polyantimonic acid // Chel. Phys. Math. J. 2023. Vol. 8(4). P. 605-616.





## Влияние липофильности мембраны и пленкообразующего полимера в гелях на высвобождение 5-фторурацила из гидрофильных гелей с наночастицами оксида церия

Емашева А.А.<sup>1</sup>, Шеферов И.А.<sup>1</sup>, Шеферова А.А.<sup>2</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

«Приволжский исследовательский медицинский университет» Минздрава России, Нижний Новгород, Россия

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

**Актуальность.** Проблемой широкого применения 5-фторурацила (5-ФУ), воздействующего на актинический кератоз, множественную и поверхностную базально-клеточную карциному, болезнь Боуэна, а также бородавки, псориаз, витилиго и меланому [1], является его высокая полярность, низкое сродство к клеточным мембранам, и, соответственно, низкая его биодоступность. Одним из путей решения этой проблемы является иммобилизация 5-ФУ на наночастицах оксида церия ( $\text{CeO}_2\text{NPs}$ ) [2] как системе доставки токсичного 5-ФУ. Доставляемый с помощью такой доставки 5-ФУ позволит улучшить его проникание в более глубокие слои кожи для лечения предраковых и злокачественных заболеваний кожи [3].

**Цель** - разработка методов получения и составов дермальных гелей и пленок с 5-ФУ на основе гидроксипропилцеллюлозы (ГЭЦ) и гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ), с  $\text{CeO}_2\text{NPs}$ . Предложен синтез  $\text{CeO}_2\text{NPs}$  с иммобилизованным 5-ФУ в матрице полимера, а также изучена динамика высвобождения 5-ФУ из мембран с различной липофильностью.

Гидрофильные гели с  $\text{CeO}_2\text{NPs}$  синтезировали в растворах ГПМЦ и ГЭЦ из нитрата церия и меглума при 60 °С в течение 2 часов. 5-ФУ загружали на последней стадии синтеза. Содержание церия в гелях составляло 0.33-1%, 5-ФУ – 0.1%. Гели при комнатной температуре хранились в течение 3 месяцев. Данными СЭМ, УФ, ИК, ПРФА, РФЭС, EDX доказана структура и степень окисления церия в  $\text{CeO}_2\text{NPs}$ .

Методом оценки высвобождения 5-ФУ с использованием вертикальной ячейки Франца и мембраны с АЦЦ и липидной мембраной установлено: 1) независимо от типа мембраны, высвобождение 5-ФУ из гелей с  $\text{CeO}_2\text{NPs}$  увеличивается с 55 до 65% по сравнению с гелями без частиц; 2) высвобождение 5-ФУ из липидной мембраны на 10-15% меньше, чем высвобождение из АЦЦ мембраны.

Кинетическое моделирование высвобождения 5-ФУ показало, что процесс подчиняется полиномиальной модели Корсмейера-Пеппаса, что характеризует диффузионный контроль высвобождения по Фику.

**Выводы:** Синтез  $\text{CeO}_2\text{NPs}$  с иммобилизованным 5-ФУ в матрице производных целлюлозы улучшает высвобождение 5-ФУ как через гидрофильную, так и через липофильную мембрану, что позволяет прогнозировать его предпочтительное использование для лечения различных кожных заболеваний.

### Литература

- Oliveira B.-E., Amorim O.-H., Lima L.-L., Rezende R.-A., Mestnik N.-C., Bagatin E., Leonardi G.-R. 5-Fluorouracil, innovative drug delivery systems to enhance bioavailability for topical use // J. Drug Deliv. Sci. Technol. 2021. Vol. 61. 102155.
- Tiwari R., Tiwari G., Wal A., Gupta C. Liposomal delivery of 5 Fluorouracil and Tretinoin: An Aspect of Topical treatment of skin warts // Ars Pharm. 2019. Vol. 60(3). P. 139-146.
- Jansen M., Mosterd K., Arits A., Roozeboom M., Sommer A., Essers B., Van Pelt H., Quaedvlieg P. Five-year results of a randomized controlled trial comparing effectiveness of photodynamic therapy, topical imiquimod, and topical 5-fluorouracil in patients with superficial basal cell carcinoma // J. Investig. Dermatol. 2017. Vol. 138. P. 527–533.



**УФ-отверждаемые суспензии на основе изоборнилакрилата для  
стереолитографической 3D-печати керамики GYAGG:Ce**

*Ермакова Л.В., Смылова В.Г., Лелекова Д.Е., Соколов П.С.*

*Аспирант, 2 год обучения*

*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

*E-mail: ermakova.lydiav@yandex.ru*

Керамика на основе сложного оксида со структурой граната состава  $(\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ , допированного церием (GYAGG:Ce), обладает подходящими для сцинтилляционных применений характеристиками (световой выход до 52 фот./кэВ и эффективное время затухания 65 нс [1]), кроме того она имеет преимущество перед монокристаллом в возможности варьирования как состава, так и форм и размеров.

По сравнению с традиционными методами формования керамики, стереолитографическая 3D-печать позволяет получать детали сложной геометрии с высокой детализацией без использования дополнительных форм или заготовок. Метод основан на послойной полимеризации фоточувствительных суспензий под действием УФ-света с последующим удалением органической основы и высокотемпературным спеканием. Такой компонент как акрилатный мономер (или смесь мономеров) имеет значительное влияние на реологические свойства суспензий, глубину их полимеризации, а также на процессы, протекающие в сырцах при термическом разложении связующего.

В качестве акрилатной основы суспензий в работе использовали смеси изоборнилакрилата (ИВОА), отличающегося сравнительно низкой вязкостью и малой усадкой при полимеризации [2], с триметилпропан триакрилатом (ТМРТА), а также его пропоксированной и этоксилированной формами. В состав также входили диспергирующая добавка DISPERBYK 2152 для снижения вязкости суспензий и фотоинициатор ТРО для инициации реакции радикальной полимеризации. Объемное наполнение суспензий составило 30-35 % при вязкости менее 3 Па·с (наименьшее значение было получено для смеси ИВОА+еТМРТА).

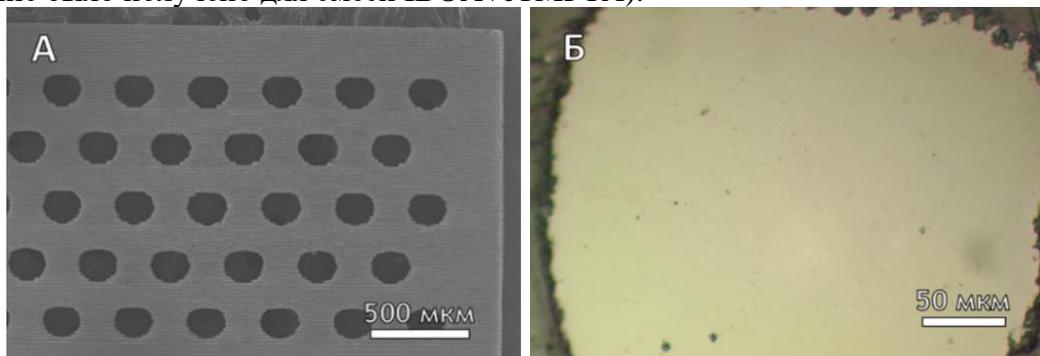


Рис. 1. А Изображение СЭМ керамики GYAGG:Ce; Б Изображение поперечного шлифа

Как видно на рис. 1 на примере смеси ИВОА+ТМРТА, конечная керамика не имела видимых дефектов, в объёме образца также не наблюдается каких-либо трещин или расслоений несмотря на то, что выжигание проводили на воздухе.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00172, <https://rscf.ru/project/22-13-00172/>. Аналитические исследования проведены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».*

#### Литература

1. Korzhik M., Borisevich A., Fedorov A., et al. The scintillation mechanisms in Ce and Tb doped  $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  quaternary garnet structure crystalline ceramics // J. Lumin. 2021. Vol. 234. P. 117933.
2. Zhang W., Dong H., Zhang T. et al. The effect of monomer structures on photopolymerization kinetics and volume shrinkage behavior for plasma display panel barrier rib // J. Appl. Polym. Sci. 2012. Vol. 125. №. 1. P. 77-87.

**Влияние дополнительно внесённой матричной фазы при изготовлении самоармированного композиционного материала на основе волокон СВМПЭ****Жеребцов Д.Д.<sup>1</sup>, Игнатъев С.Д.<sup>1,2</sup>***Аспирант, 4 год обучения**<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический институт «МИСиС»,  
Институт новых материалов и нанотехнологий, Москва, Россия**<sup>2</sup>ФБУН ФНЦГ им. Ф.Ф.Эрисмана Роспотребнадзора, Мытищи, Россия**E-mail: [Dmitry.Zherebtsov@bk.ru](mailto:Dmitry.Zherebtsov@bk.ru)*

Волокна сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) обладают наивысшей удельной прочностью среди коммерчески доступных материалов. В силу инертности, волокна СВМПЭ крайне трудно использовать в композиционных материалах. Наиболее перспективным подходом создания композитов на основе волокон СВМПЭ считается создание самоармированных композиционных материалов (СКМ), где армирующий элемент и матрица являются одним материалом, но обладающие разной структурой.

Существуют два разных подхода создания СКМ на основе волокон СВМПЭ: с внесением или материала матрицы и без. В случае отсутствия внесения матрицы исходные волокна помещаются в прессформу, где под влиянием повышенной температуры поверхность каждого волокна частично плавится и формируется матричная фаза. В другом случае дополнительный матричный материал вносится различными способами: пропитка раствором, внесение порошка, чередование волокна и плёнки и пр.

В данной работе были проведены сравнение структуры и некоторых механических свойств СКМ, изготовленных с добавлением и без добавления матричной фазы. Для добавления матричной фазы использовался раствор ПЭВД в ксилоле (от 17%<sub>масс.</sub> до 50 %<sub>масс.</sub>). Волокно СВМПЭ проходило через раствор в бункере с соплом. Далее полученный филамент просушивался для удаления ксилола и далее помещался в прессформу для формования однонаправленного СКМ. Время нагрева – 40 минут, давление 25 МПа, температура 135 °С, время выдержки 10 минут. Для изготовления однонаправленного СКМ без добавления матричной фазы исходные волокна помещались в прессформу с последующим нагревом до 145 °С -170 °С при прочих равных условиях.

Для изучения структуры СКМ были изготовлены поперечные срезы с последующим химическим травлением для проявления структуры. В СКМ, изготовленных без добавления матрицы, были обнаружены пустоты, которые являются признаком недостаточного плавления волокон во время термического прессования. Подобные пустоты в образцах с внесённым матричным материалом не наблюдалось. Также было обнаружено, что форма волокон после термического прессования была разной: в СКМ без добавления матрицы волокна сохранили круглое сечение, когда в СКМ без добавления матричной фазы волокна принимали форму, похожую на шестиугольник. В данном случае такая форма может свидетельствовать о внесении внутренних напряжений в материал.

Для сравнения механических свойств были проведены испытания на сдвиг методом короткой балки, который косвенно показывает прочность между армирующим элементом и матрицей. Максимальная прочность для СКМ с пропиткой составляла 10.6 МПа, а для СКМ без пропитки - 11.1 МПа. Однако для всего температурного диапазона СКМ без пропитки претерпевали хрупкое разрушение, что говорит о недостаточном формировании матричной фазы. При повышении температуры прессования весь объем волокон переплавлялся и, таким образом, получался не СКМ, а массив изотропного СВМПЭ.

Таким образом, метод изготовления СКМ без добавления матрицы не позволяет реализовать весь потенциал механических свойств, а также вносит дефекты в структуру СКМ. С другой стороны, изготовление СКМ с внесением матричной фазы является наиболее привлекательным, т. к. позволяет формировать бездефектную структуру, а также потенциально может превзойти по механическим свойствам СКМ без пропитки в случае использования более прочного материала матрицы, например ПЭНД или тот же СВМПЭ.



## Способы модифицирования эластомерных герметизирующих материалов на основе бутадиен-нитрильных каучуков

*Заседателева Д.А., Климешина Е.Ю.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева, Москва, Россия*

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

В настоящий момент существует большое разнообразие герметизирующих материалов (ГМ), отличающихся друг от друга природой происхождения основного компонента и эксплуатационными характеристиками. В данной работе рассматриваются эластомерные ГМ на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК). БНК отличаются особой стойкостью к действию различных масел, органических растворителей [1], а герметики на данной полимерной основе обладают атмосферо-, термо- и морозостойкостью, устойчивостью к деформациям и истиранию. Тем не менее, адгезионная прочность герметиков на основе БНК имеет недостаточно высокие показатели, что сдерживает их использование во многих отраслях промышленности. В связи с этим, цель исследовательской работы – улучшение эксплуатационных свойств герметиков на основе БНК.

В работе представлено исследование способа модифицирования ГМ: добавление к основному компоненту полимерной основы (ПО) второго полимера. В качестве основных компонентов использовались БНК марок СКН-3365 (второй компонент – СКН-3335) и БНКС-28АМН (второй компонент – хлорированный поливинилхлорид, ХПВХ). Полученные бинарные полимерные композиции однокомпонентны и отличаются друг от друга соотношением компонентов ПО – диапазон варьирования составлял от 20 до 80 масс. ч.

Оценка влияния введения второго компонентов ПО на адгезионные и эксплуатационные свойства исследуемых образцов осуществлялась с использованием методов, моделирующих реальные условия эксплуатации герметиков.

Изучение адгезионных свойств модифицированных образцов проводилось в соответствии с ГОСТ-14759-69 (метод определения прочности при сдвиге). Проведенное исследование показало, что введение второго компонента ПО положительно влияет на показатель прочности связи металл-герметик: отмечено возрастание значения в пределах от 20 до 30%, по сравнению с контрольными образцами.

Изучение эксплуатационных свойств модифицированных образцов проводилось в соответствии с ГОСТ Р ИСО 1817-2009 (определение стойкости к воздействию жидкостей) и ГОСТ ИЕС 60811-2-1-2011 (общие методы испытаний материалов изоляции и оболочек электрических и оптических кабелей). Получены следующие результаты:

- повышение водостойкости ГМ достигается введением до 30 масс. ч. второго компонента ПО;
- оптимальными соотношениями компонентов ПО при эксплуатации герметиков в агрессивной среде (нефрас) можно считать СКН-3365/СКН-3335 50/50 и БНКС-28АМН/ХПВХ 60/40;
- повышение маслостойкости ГМ достигается введением до 30 масс. ч СКН-3335 и до 50 масс. ч. ХПВХ.

Предлагаемые способы модифицирования и рецептуры эластомерных герметизирующих материалов на основе бутадиен-нитрильных каучуков имеют практическую значимость, поскольку ввод второго компонента полимерной основы (СКН-3335 и ХПВХ) способствует повышению эксплуатационных характеристик герметиков, в том числе показателя адгезионной прочности.

### Литература

1. Правада Е.С., Вахрушева Я.А., Герасимов Д.М., Чайкун А.М., Труды ВИАМ. 2022. №12 (118). С. 14-26.



## Термочувствительные люминесцентные материалы на основе PLA, допированного анизометричным комплексом европия(III)

Зиятдинова Р.М., Крупин А.С.

Аспирант, 4 курс аспирантуры

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

Е-mail: [ruzannochka95@mail.ru](mailto:ruzannochka95@mail.ru)

Бурное развитие современных технологий приводит к растущим потребностям в бесконтактных оптических сенсорах. При этом большую популярность завоевывает люминесцентная термометрия благодаря возможности дистанционного зондирования распределения температуры поверхности с микро- и нанометровым пространственным разрешением ( $< 10$  мкм), высокой чувствительности ( $> 1\% K^{-1}$ ), быстрого отклика ( $< 1$  мс) и точности измерений, малого размера чувствительных элементов и устойчивости по сравнению с другими электронными термодатчиками к электромагнитным помехам [1].

Среди люминесцентных материалов востребованы координационные соединения Ln(III) благодаря их узким полосам люминесценции, Стоксову сдвигу, большим временам жизни возбужденных состояний и температурно-зависимой люминесценции. Кроме того, комплексы Ln(III) хорошо смешиваются с термопластичными полимерами вследствие подобия строения лигандной оболочки, что дополнительно повышает фотостабильность и эффективность люминесценции [1]. В качестве полимерной матрицы перспективным является PLA ввиду технологичности, нетоксичности, биоразлагаемости, биосовместимости, дешевизны и возможности использования технологии 3D печати для нанесения термочувствительного материала. Основным недостатком PLA в этом аспекте является то, что он деградирует при длительном воздействии УФ света. Поэтому получение фотостабильных композитных пленок, обладающих повышенной чувствительностью люминесценции, является актуальной задачей.

В работе предложен термочувствительный материал, на основе анизометричного комплекса Eu(III) (рис. 1), допированного в матрицу PLA, полученный методом стеклования из расплава между двумя кварцевыми подложками. Предлагаемый способ позволяет изолировать пленку от содержащего в атмосфере кислорода и тем самым избежать процессов фотодеградации при длительном воздействии УФ. Пленки обладают повышенной фотостабильностью, интенсивностью люминесценции и эффективно поглощают свет в области 250-400 нм. Изучено влияние температуры на люминесцентные свойства пленок в интервале 298-353 К. Температурная зависимость интенсивности и времени жизни люминесценции убывают нелинейно и хорошо описываются экспоненциальной функцией ( $R^2 > 0.99$ ). Максимальное значение относительной чувствительности составило  $20\% \times K^{-1}$ . Таким образом, композитные пленки на основе PLA являются перспективными материалами для люминесцентных термосенсоров, пригодных для измерения в широком диапазоне температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант №20-73-10091.

### Литература

[1] Knyazev A. A., Krupin A. S., Galyametdinov Y. G. // *Inorganics*. – 2022. – V. 10. – №. 12. – P. 232.

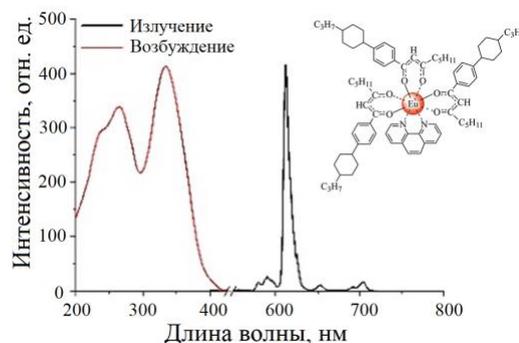


Рис. 1. Спектр люминесценции композитной пленки комплекса Eu(III)



## Исследование влияния нанопорошка оксида цинка с ультразвуковой обработкой на характеристики ПТФЭ

*Иванов А.А., Васильев А.П.*

*студент, 3 курс специалитета*

*Северо-Восточный государственный университет имени М.К. Аммосова,*

*Институт естественных наук, Якутск, Россия*

*E-mail: arturivanov414@gmail.com*

Среди полимеров, применяющихся в узлах трения, наиболее предпочтительным комплексом физико-химических и триботехнических свойств обладает политетрафторэтилен (ПТФЭ) [1]. Благодаря работоспособности в широком интервале температур при сохранении низких и стабильных значений коэффициента трения, а также способности обеспечивать при трении эффект трибохимической смазки, материалы на основе ПТФЭ применяют для изготовления деталей ответственных узлов трения машин и техники, в частности, эксплуатируемых в условиях холодного климата [2]. С целью улучшения эксплуатационных свойств в ПТФЭ вводят различные виды наполнителей с получением полимерных композитов (ПКМ).

В работе приведены результаты исследования влияния наноразмерного оксида цинка на свойства полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена. Активацию наполнителя проводили на ультразвуковой ванне ИЛ 100-6/4 в течении 5 минут. В дальнейшем образцы получены известным методом переработки ПТФЭ. В таблице 1 приведены результаты исследования физико-механических и триботехнических характеристик ПТФЭ и ПКМ на его основе.

Таблица 1. Физико-механические и триботехнические характеристики ПТФЭ и ПКМ.

Образец	$\sigma_{рм}$ , МПа	$\epsilon_{рр}$ , %	$E_p$ , МПа	$I$ , мг/ч	$f$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
ПТФЭ	32	521	434	120	0,22	2,17
ПТФЭ+0,5 мас.% ZnO	31	495	402	30	0,22	2,18
ПТФЭ+1 мас.% ZnO	21	227	257	14	0,23	2,19
ПТФЭ+2 мас.% ZnO	13	240	270	10	0,21	2,20
ПТФЭ+3 мас.% ZnO	16	165	299	15	0,21	2,21
ПТФЭ+5 мас.% ZnO	14	156	383	14	0,21	2,22

Из таблицы 1 видно, что введение оксида цинка в ПТФЭ при содержании 0,5 мас.% приводит к сохранению физико-механических свойств, при дальнейшем увеличении содержания наполнителей приводит к снижению деформационно-прочностных свойств ПКМ. Это связано с тем, на надмолекулярной структуре ПКМ образуются дефектные области. В то же время показано, что при 0,5 мас.% наполнении ПТФЭ скорость массового изнашивания ПКМ уменьшается в 4 раза. С увеличением концентрации наполнителя до 2 мас.% скорость массового изнашивания материала снижается в 12 раз относительно исходного ПТФЭ. Далее наблюдается относительная неизменность массового изнашивания от содержания наполнителя. Коэффициент трения ПТФЭ одна из самых низких среди полимеров и разработанные ПКМ характеризуется малыми значениями на уровне полимерной матрицы. Плотность композитов повышается с увеличением содержания наполнителей. Таким образом, получены ПКМ с улучшенной износостойкостью и низким значением коэффициента трения.

### Литература

1. Особенности износа политетрафторэтилена и промышленного композита Ф4К20 / Седакова Е. Б., Козырев Ю. П.: Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург, 2018 г.
2. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. - Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003.



**Люминесцентные свойства стронций-замещенных фосфатов, допированных  $\text{Eu}^{3+}$** **Ильина Е.В.***Студент, 4 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломносова,**Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: Ekaterina.ilina@chemistry.msu.ru*

Люминесцентные материалы, легированные редкоземельными металлами, имеют широкое применение в дисплеях и оптической связи.

Структура типа витлокит состоит из двух различных слоев, один из них построен только по столбцам В, второй- по колонкам А и В. В структуре имеется 5 катионных позиций, которые могут быть заселены ионами металлов, в том числе РЗЭ, что позволяет получить соединения с люминесцентными свойствами. Вещества данного структурного типа- это универсальная матрица для ионов РЗЭ.

Допирование фосфатов кальция такими металлами, как Zn и Mg, усиливают интенсивность излучения [1]. Совместное добавление Mg/Zn, и щелочных металлов (Li, Na, K) и РЗЭ в структуру фосфата кальция типа витлокит усиливает люминесцентные свойства последних [2]. Аналогичное допирование этими же металлами стронций-витлокита имеет аналогичное действие.

Люминесцентное излучение фосфатов стронция, допированных Mg/Zn, щелочными металлами (Li, Na, K) и РЗЭ, сильнее, чем излучение аналогичных фосфатов кальция. Однако, такие соединения мало описаны в литературе, поэтому было предложено синтезировать и изучить люминесцентные свойства серии  $\text{Sr}_{9-1.5x}\text{Mg}_x\text{A}^+(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  (A=Na, K) с различной концентрацией катионов европия (0.005; 0.01; 0.05; 0.1; 0.2; 0.3).

Образца были синтезированы твердофазным методом из  $\text{SrCO}_3$  (99.9%),  $\text{MgO}$  (99.9%),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (99.9%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.9%) и  $\text{A}_2\text{CO}_3$  (99.9%) (A=K, Na). Исходные вещества были проверены методом РФА и не содержали примесных фаз, после чего были тщательно перетёрты в ступке в небольшом количестве ацетона. Вещества синтезировали посредством ступенчатого отжига, с охлаждением до комнатной температуры и последующим промежуточным перетирированием на каждой стадии. Было произведено 2 стадии отжига. Отжиг производился при температуре 900°C и 1000°C соответственно.

На выходе были получены порошки белого цвета, которые излучали красное свечение при возбуждении ультрафиолетом. Вещества были проверены методом РФА и не содержали примесных фаз.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Проект №23-73-10007).*

**Литература**

1. Shiqi Liu, Yujun Liang, Yingli Zhu, Haoran Li, Jiahui Chen, Mengyuan Wang, Wenjian Li. Enhancing emission intensity and thermal stability by charge compensation in  $\text{Sr}_2\text{Mg}_3\text{P}_4\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$  // Journal of the American Ceramic Society. 2018. Vol. 101. P. 1655-1664
2. Chuang Wang, Jing Jiang, Jianrui Wang, Shuangyu Xin, Yurong Shi, Ge Zhu. Novel high color purity phosphors  $\text{Sr}_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7: \text{Sm}^{3+}, \text{R}^+$  (R = Li, Na, K): Crystal structure, luminescence and thermal quenching property investigation // Journal of Luminescence. 2019. 215(15):116606





## Органические донорно-акцепторные сопряженные соединения и наночастицы на их основе для биомедицины

Исаева Ю.А.<sup>1</sup>, Ефремов А.Н.<sup>1,2</sup>, Дядищев И.В.<sup>2</sup>, Балакирев Д.О.<sup>2</sup>, Акасов Р.А.<sup>3</sup>,  
Хайдуков Е. В.<sup>3</sup>, Лупоносков Ю.Н.<sup>1</sup>,

Аспирант, 1 год обучения

<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, Москва, Россия

<sup>3</sup>Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, Москва, Россия

E-mail: [yu.isaeva@ispm.ru](mailto:yu.isaeva@ispm.ru)

Донорно-акцепторные (Д-А) соединения находят широкое применение в различных областях органической электроники [1] и фотоники [2] благодаря легкости структурной модификации, высокой подвижности носителей заряда, фото- и дырочной проводимости и эффективному поглощению в УФ, видимой и инфракрасной области спектра. В последнее время особый интерес вызывает потенциал таких материалов в медицинских приложениях, поскольку они просты в синтезе, обладают низкой токсичностью, высокой биосовместимостью, а также настраиваемым поглощением, в том числе в полупрозрачном для тканей ближнем инфракрасном (БИК) диапазоне спектра [3]. Поскольку рак по-прежнему является серьезной проблемой здравоохранения, исследование таких Д-А соединений и их свойств представляет особый социально-значимый интерес, так как может предложить новые стратегии обнаружения и лечения опухолей.

В ходе данной работы был синтезирован ряд органических сопряженных Д-А соединений с различными донорными и акцепторными фрагментами. Высокая чистота и заданная структура всех полученных соединений была доказана комплексом современных физико-химических методов анализа. Исследование взаимосвязи между молекулярной структурой и свойствами соединений позволит в будущем оптимизировать их эффективность в фототерапии, влиять на селективность и специфичность по отношению к раковым клеткам. В этой связи было исследовано влияние структуры на оптические и электрохимические свойства, фазовое поведение и термостабильность полученных соединений. Также была оценена их способность генерировать активные формы кислорода и исследована цитотоксичность соединений на свету и в темноте. Показано, что полученный ряд соединений обладает перспективным набором свойств для фотодинамической терапии: высокой токсичностью по отношению к раковым клеткам, поглощением в видимом и БИК диапазонах спектра. Кроме того, полученные вещества образуют водные дисперсии наночастиц, специфично нацеленных на опухолевые клетки за счет эффекта повышенной проницаемости и удерживания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (FFSM-2021-0005).

### Литература

1. 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.
2. 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
3. Lu B. et al. Organic conjugated small molecules with donor–acceptor structures: design and application in the phototherapy of tumors // *Materials Chemistry Frontiers.* – 2022. – Т. 6. – №. 20. – С. 2968-2993.



## Синтез треугольных наночастиц серебра и их иммобилизация на трековых мембранах для получения эффекта гигантского комбинационного рассеяния света

Кабарухин В.К.<sup>1,2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Государственный университет Дубна,

факультет естественных и инженерных наук, Дубна, Россия

<sup>2</sup>Объединённый институт ядерных исследований, Дубна, Россия

E-mail: [svkaba3@yandex.ru](mailto:svkaba3@yandex.ru)

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света позволяет определять молекулы различных веществ и биологических объектов в очень низких концентрациях. Метод основан на явлении плазмонного резонанса на поверхности наночастиц (НЧ) металлов, например, серебра. Большинство известных способов синтеза приводят к получению НЧ сферической формы. Получение НЧ других форм (кубических, октаэдрических, в форме стержней и проволок, в форме плоских треугольников) позволит усилить аналитический сигнал в рассматриваемом методе. Для осаждения НЧ и получения ГКР-активных подложек удобно использовать трековые мембраны (ТМ), которые позволяют разделять, концентрировать исследуемую пробу вещества и не мешают проведению анализа.

В работе синтез треугольных наночастиц серебра проводился восстановлением нитрата серебра борогидридом натрия [1]. Иммобилизацию НЧ проводили в фильтрационной ячейке Millipore. Для этого через ТМ из полиэтилентерефталата, модифицированную полиэтиленимином, пропускали 20 мл коллоидного раствора НЧ. В качестве тестового вещества для определения использовали спиртовой раствор 4-аминотиофенола в концентрации  $10^{-5}$  М. Спектры КР снимали на длине волны лазера 638 нм. Результаты представлены на рис. 1.

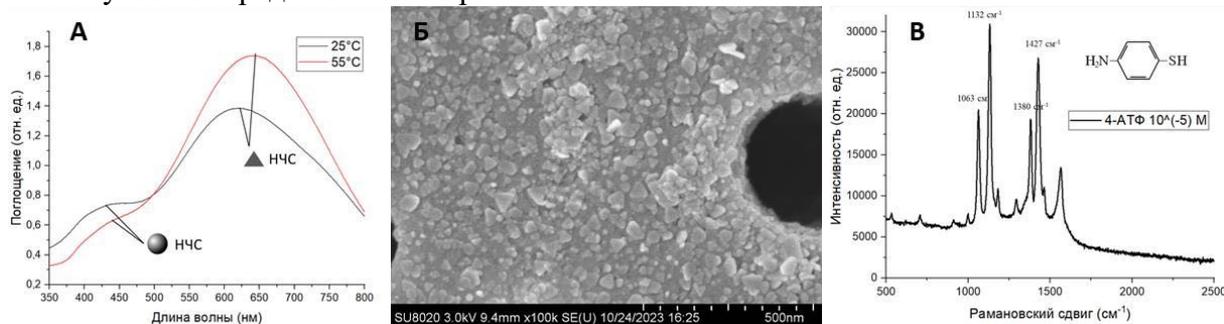


Рис. 1. А спектры поглощения растворов НЧ; Б микрофотография НЧ на поверхности ТМ; В КР-спектр 4-АТФ с НЧ на поверхности ТМ

В ходе исследования было обнаружено, что увеличение температуры синтеза приводит к увеличению выхода треугольных НЧ по сравнению со сферическими. На микрофотографиях ТМ отчётливо видны осаждённые НЧ преимущественно треугольной формы. Эффект ГКР света, обнаруженный на образцах ТМ с иммобилизованными НЧ, позволяет определить 4-АТФ в концентрации  $10^{-5}$  М. В дальнейших исследованиях предполагается уменьшение концентрации тестового вещества.

### Литература

1. Фурлетов А. et al. Сорбция треугольных нанопластинок серебра на пенополиуретане // Журнал физической химии. 2018. Vol. 92, № 2. P. 318–322.



## Исследование свойств композиционных керамических материалов в системе $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

**Каймонов М.Р.**

*Аспирант, 4 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)*

Фосфаты кальция (ФК), такие как гидроксипатит (ГАП) и трикальцийфосфат (ТКФ), а также композиты на их основе уже давно зарекомендовали себя как одни из перспективных биоматериалов для применения в тканеинженерных конструкциях. Несмотря на высокую биосовместимость представленных кальцийфосфатных материалов, к биоактивным и биодеградируемым материалам относится только ТКФ, скорость резорбции которого в «чистом» виде достаточно низка и стимулируется введением вспомогательных лекарственных средств или остеоиндуктивных фаз. На сегодняшний день ведутся работы, направленные на разработку биоматериалов, обладающих синергетическим эффектом. В частности, к ним можно отнести работы, посвященным исследованию композитов состава биостекло (Bioglass 45S5) – фосфат кальция (ГАП или ТКФ), обладающие уникальными биоактивным и механическими свойствам, что позволяет расширить границы применения полученных материалов. Однако, система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , в которой разрабатываются и исследуются такие материалы, достаточно обширна, что позволяет рассмотреть разные пути достижения поставленной цели. Так, например, имеются лишь незначительные упоминания в литературе по получению и исследованию свойств композиционных керамических материалов в квазибинарных системах, входящих в систему  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , что является одним из интереснейших и перспективных направлений в данной области.

В данной работе были исследованы свойства композиционных керамических материалов, полученных в системе  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , ( $n = 1, 2.87$ ).

В работе были подготовлены два вида порошковых смесей с различным мольным соотношением ФК/силикат натрия. В качестве ФК выступал порошок трикальцийфосфата (ТКФ)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , а в качестве силиката натрия выступал пентагидрат силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и аморфный гидратированный силикат натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.87\text{SiO}_2$ . Порошки были гомогенизированы в среде ацетона с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 24 ч. Гомогенизированные порошки были отпрессованы в таблетки размером  $12 \times 3$  мм, которые затем подвергали термической обработке в интервале температур  $500 - 1100^\circ\text{C}$ , с шагом  $100^\circ\text{C}$ .

В работе была изучена эволюция фазового состава от температуры. Установлено, что химическое взаимодействие между компонентами наблюдается уже при температуре  $500^\circ\text{C}$ : формируются двойные фосфаты натрия-кальция ( $\text{NaCaPO}_4$ ) и двойные силикаты натрия-кальция ( $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ,  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ ). Увеличение температуры до  $1100^\circ\text{C}$  приводит к спеканию и формированию композиционных керамических материалов. Формирование двойных фосфатов натрия-кальция и двойных силикатов натрия-кальция зависит от содержания ТКФ: с ростом содержания ТКФ формируются преимущественно двойные фосфаты натрия-кальция ( $\beta\text{-NaCaPO}_4$  и/или  $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ ).

Керамические материалы после термической обработки в диапазоне температур  $500 - 1100^\circ\text{C}$  включали биосовместимые фазы, широко изученные в литературе. Во всех керамических образцах, полученных в системе  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , ( $n = 1, 2.87$ ), прочность как на изгиб, так и сжатие соответствовала нижнему пределу прочности губчатой кости ( $2 - 12$  МПа).

Таким образом, исследование модельных квазибинарных систем  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , ( $n = 1, 2.87$ ), входящих в систему  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , является перспективным направлением в медицинском материаловедении.





## Упругие свойства гибких мультиграфеновых материалов

Калашиник Н.А.

Инженер 1 категории

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: natali.koshina@gmail.com

Важными характеристиками графитовой фольги для ее использования в качестве уплотнительного материала являются сжимаемость, восстанавливаемость и упругость. Эти параметры важны для обеспечения герметичности соединения, так как при низкой восстанавливаемости снижение прижимного давления может привести к тому, что соединение перестанет быть герметичным. Любое уплотнение неидеально в связи с тем, что на поверхности присутствуют царапины и шероховатости, но за счёт сжимаемости графитовая фольга может заполнять неровности поверхности, тем самым герметизируя соединяемые поверхности.

В работе проведено исследование сжимаемости, восстанавливаемости и упругости вторичной модифицированной графитовой фольги. Образцы получены в несколько стадий: 1) дробление графитовой фольги с последующей пропиткой 35 масс. % водным раствором мочевины и 5 масс. % водным раствором фосфорной кислоты в течение 2 часов; 2) термоудар при температуре 900 °С; 3) холодная прокатка без связующего. Данные значения концентраций пропитывающего раствора выбраны из-за получения оптимальных значений насыпной плотности низкоплотного углеродного материала (3.6 г/л). Модификация метода заключается в совместном использовании двух реагентов для пропитки: обработка дробленной графитовой фольги осуществляется не только раствором вещества, имеющего невысокую температуру разложения (мочевина), но и добавлением раствора фосфорной кислоты, которая повышает окислительную устойчивость материала.

Результаты исследований представлены на рис. 1.

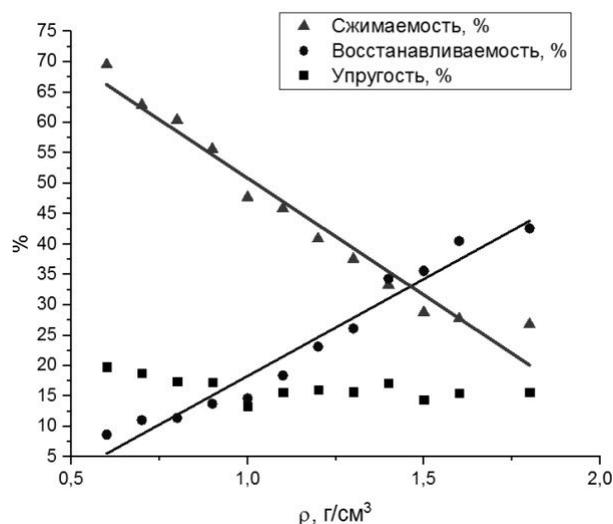


Рис. 1. Зависимости сжимаемости, восстанавливаемости и упругости вторичной графитовой фольги

При сравнении полученных результатов со значениями сжимаемости и восстанавливаемости промышленной графитовой фольги, выпускающейся по ТУ5728-001-50187417-99, видно, что значения изучаемых параметров превосходят промышленные образцы, тем самым подтверждая возможность использования вторичной графитовой фольги в качестве уплотнительных материалов.





## Верификация межатомных потенциалов по вязкости и растворимости для моделирования жидких мембран

Кашурин О.В.<sup>1,2</sup>, Кондратюк Н.Д.<sup>1,2,3</sup>, Ланкин А.В.<sup>1,2</sup>, Норман Г.Э.<sup>1,2,3</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Московская область, Долгопрудный, Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

E-mail: [kashurin.ov@phystech.edu](mailto:kashurin.ov@phystech.edu)

В данной работе мы провели сравнение межатомных потенциалов GAFF, OPLS-AA/CM1A, CHARMM36 и COMPASS с целью найти наилучший потенциал для качественного моделирования жидких ион-селективных барьеров на основе простых эфиров. В качестве основного вещества для моделирования использовался диизопропиловый эфир (DIPE).

С использованием выбранных потенциалов проведены расчеты плотности и вязкости DIPE в диапазоне температур 243–333 К. Результаты приведены на Рис. 1.

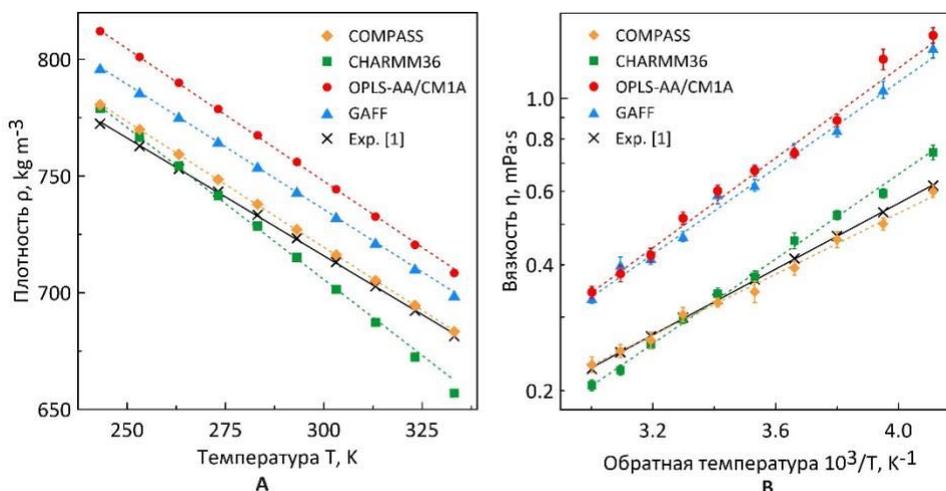


Рис. 1. Температурные зависимости плотности (А) и вязкости (В) диизопропилового эфира, рассчитанные с использованием различных потенциалов

Все 4 потенциала хорошо воспроизводят плотность, отклоняясь от эксперимента не более чем на 4–5 %. Однако, GAFF и OPLS-AA/CM1A дают сильное отклонение для вязкости. Это означает, что GAFF и OPLS-AA не подходят для моделирования жидких мембран на основе простых эфиров. CHARMM36 и COMPASS обеспечивают хорошую сходимость значений вязкости с экспериментом, давая отклонение не больше 10 % при 273–333 К. Предварительные результаты по плотности и вязкости опубликованы в [2].

С использованием CHARMM36 и COMPASS мы провели оценку взаимной растворимости воды и DIPE, а также коэффициентов распределения этанола в растворе воды и DIPE. CHARMM36 в целом показал удовлетворительное описание растворимости и коэффициентов распределения и при этом оказался лучше по точности, чем COMPASS. Поэтому по результатам проведенного сравнения можно заключить, что среди рассмотренных потенциалом CHARMM36 является наилучшим для качественного моделирования ион-селективных барьеров на основе простых эфиров.

Данная работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (соглашение 075–02–2021–1316 от 30.09.2021). Автор благодарит Н. Кондратюка за помощь в выборе потенциалов, А. Ланкина и Г. Нормана за постановку задачи и анализ результатов.

### Литература

1. Meng X. et. al // J. Chem. Eng. 2009. V. 54. P. 2353–2358.
2. Kashurin O. et. al // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97(6). P. 1183–1189





## Получение гидрогелевых чернил для фреш 3D-печати на основе этерифицированного пектина

*Кольцова Д.М., Захарова В.А., Каршиева С.Ш.*

*Студент, 1 курс бакалавриата*

*НИТУ МИСИС, Москва, Россия*

*E-mail: [dasha.koltsova05@mail.ru](mailto:dasha.koltsova05@mail.ru)*

Аддитивные технологии позволяют с использованием 3D-принтера создавать физические объекты на основе САД модели путем послойного нанесения материала с целью создания конечного объекта с высокой скоростью и разрешением. 3D-печать биосовместимыми материалами активно используется в сфере биомедицинской инженерии, биотехнологий, фармацевтики, в том числе в области тканевой инженерии и регенеративной медицины. Существует несколько видов технологий 3D-печати гелями, позволяющих получать персонализированные изделия медико-биологического назначения: SLA, 2PP, DIW, экструзионная. Одной из разновидностей DIW 3D-печати является фреш печать. Особенностью данной технологии является экструзия гидрогелевых чернил непосредственно в ванну с поддерживающим гелем до их полного физического или химического структурирования. В качестве чернил чаще всего используются высоковязкие растворы или гели белков и полисахаридов. Так, этерифицированный пектин (УП) является нетоксичным, биodeградируемым, биосовместимым полисахаридом, степень этерификации которого влияет на структуру и функциональные свойства конечного изделия.

Целью работы является подбор условий формирования поддерживающей желатиновой матрицы, получение гидрогелевых чернил и функциональных изделий на основе этерифицированного пектина, а также расширение технологических подходов и условий для фреш 3D-печати.

В качестве объектов исследований были выбраны: водные растворы термообратимого белка желатина (2.5-3 масс. %) и УП (2-6 масс. %), а также растворы  $\text{CaCl}_2$  - сшивающего агента ионного типа для УП, подобранного в мольном соотношении.

В ходе выполненной работы были получены кривые охлаждения горячих растворов желатина и унипектина, представленные в координатах Аррениуса, на основании которых получены значения вязкого течения и процесса гелеобразования. Изучены концентрационные зависимости температуры гелеобразования и динамической вязкости и их влияние на процесс структурообразования при получении как поддержки, так и чернил. Получены концентрационные зависимости показателей динамической вязкости от рН как для эквивязких, так и для эквиконцентрированных растворов. Установлены рабочие концентрации гидрогелевой ванны и УП. Исследовано влияние мольного содержание хлорида кальция на механизм и скорость  $\text{Ca}^{2+}$  - индуцированного гелеобразования унипектина. С использованием разрывной испытательной машины (РКМ Х.1.01 ПС, Россия) измерены физико-механические свойства высокогидратированных систем и изделий на их основе. Проведен комплекс биологических испытаний гидрогелевых чернил на цитосовместимость и гемосовместимость для оценки возможностей их использования в области тканевой инженерии.

На основании комплекса проведенных испытаний было выявлено, что данный подход к адаптации гидрогелей на основе этерифицированного пектина открывает новые возможности для производства скаффолдов на 3D-биопринтере (Fabion, Россия).



**Композиции на основе эпоксидной смолы УП-637 и арилоксифосфазена, наполненные графитом****Константинова А.О., Липинская Я.А.***Аспирант, 1 курс обучения**Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,  
Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия**E-mail: [nastyia-konstantinowa@bk.ru](mailto:nastyia-konstantinowa@bk.ru)*

Эпоксидные смолы различных марок широко применяются во многих отраслях промышленности: самолето-, автомобилестроении, электротехнике и др. Введение в эпоксидные композиции различных наполнителей (графит, графен) позволяет расширять области применения и придавать специальные свойства материалам [1].

В большинстве своем композиционные материалы на основе эпоксидных смол являются горючими. Для исключения данного фактора вводят различные антипирены на основе фосфора и азота (например фосфазены), которые за счет кооперативного эффекта двух элементов значительно повышают огнестойкость [2]. Кроме того, в состав композиций вводят наполнители, в том числе на основе углерода, – углеродные нанотрубки, графит, графен, которые придают композитам низкое удельное сопротивление и, соответственно, исключают накопление статических зарядов. Искровой разряд статического электричества имеет достаточную энергию для воспламенения полимерных композиционных материалов, порошков и т. д., что порой является причиной пожаров и взрывов [3]. В качестве углеродного наполнителя предпочтительнее использовать терморасширяющийся графит, поскольку он обладает высокой электропроводностью, меньшей стоимостью и агрегируемостью в полимерной матрице по сравнению с другими известными углеродными наполнителями [4].

В данной работе разработан композиционный материал на основе эпоксидной смолы специального назначения марки УП-637 отвержденной арилоксифосфазеном и обладающий одновременно антистатическими свойствами (удельное объемное электрическое сопротивление  $18,5 \pm 3 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ) и огнестойкостью (скорость горения  $2 \pm 0,5 \text{ мм/мин}$  и стабильными физико-механическими свойствами).

Следовательно разработанный композиционный материал на основе эпоксидной смолы УП-637 имеет потенциальную область применения в качестве огнезащитных покрытий в электротехнике.

*Авторы выражают благодарность научному руководителю группы Чистякову Евгению Михайловичу.*

**Литература**

1. Jin F. L., Li X., Park S. J. Synthesis and application of epoxy resins: A review //Journal of industrial and engineering chemistry. 2015. Т. 29. Р. 1-11.
2. Seraji S. M. et al. Phosphazene as an effective flame retardant for rapid curing epoxy resins //Reactive and Functional Polymers. 2021. Т. 164. Р. 104910.
3. Belitskaya O. A. et al. Integral Assessment of Antistatic Properties of Materials Used in Individual Safety Gear //Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd. 2023. Т. 1085. Р. 101-106.
4. Wang Z. et al. Thermal conductivity improvement of epoxy composite filled with expanded graphite //Ceramics International. 2015. Т. 41. Р. 13541-13546.





## Разупорядоченные углеродные материалы для высокомоощных литий-ионных аккумуляторов

Корнеева Е.Ю.<sup>1</sup>, Бобылёва З.В.<sup>2</sup>, Дрожжин О.А.<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: [catherina.korneeva@student.msu.ru](mailto:catherina.korneeva@student.msu.ru)

С момента патентования первых литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) компанией Sony прошло более 30 лет, однако научное развитие этой тематики продолжается до сих пор и направлено на улучшение электрохимических характеристик катодных и анодных материалов. Одной из областей работы является поиск и разработка анодных материалов на основе неграфитизируемой формы углерода (*hard carbon*). Примечательно, что разработка ЛИА начиналась именно с неграфитизируемого углерода, но самым распространенным анодным материалом, представленным в ЛИА, стал графит, что связано с его более высокой кулоновской эффективностью и меньшим рабочим потенциалом. Тем не менее, неграфитизируемый углеродный материал обладает более высокой емкостью и отличается способностью работать на более высоких плотностях тока [1], то есть материал способен быстрее заряжаться и разряжаться.

Настоящая работа посвящена исследованию работы разупорядоченного углерода на высоких плотностях тока в литий-ионных аккумуляторах, а также рассмотрению работы композитного материала с графитом, перспективность которого показана в статье [2]. В рамках работы были получены и электрохимически протестированы неграфитизируемый углерод и композитный материал на основе графита и неграфитизируемой формы углерода. Полученный материал был исследован следующими физико-химическими методами: КР-спектроскопия и сканирующая электронная микроскопия.

Образцы были получены гидротермальной карбонизацией раствора глюкозы (с добавлением графита в случае композита) с последующим высокотемпературным (900-1300 °С) отжигом в атмосфере аргона. Для электрохимической аттестации материала была проведена сборка полужеек типа «coin-cell» с литием в сухом боксе, в качестве электролита был использован 1М LiPF<sub>6</sub> в растворе состава ЕС(этиленкарбонат):DEC(диэтилкарбонат):DMC(диметилкарбонат)=1:1:1.

Электрохимическое тестирование ячеек при плотности тока 250 мА/г (1С) в режиме гальваностатического заряда-разряда показало лучшую кулоновскую эффективность на первом цикле у композитного материала (81,6%) по сравнению с неграфитизируемым углеродом (75%), а также более высокую разрядную емкость: 204 мАч/г против 187 мАч/г на первом цикле.

### Литература

1. Gianfranco Pistoia. Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications. 2014.
2. Chen K.H. et al. Enabling 6C Fast Charging of Li-Ion Batteries with Graphite/Hard Carbon Hybrid Anodes // Adv. Energy Mater. 2021. Vol. 11, № 5. P. 1–12.



**Печатные ион-селективные электроды на основе чернил  
из проводящих 2D наночастиц**

**Королев И.С., Смирнов Е.А.**

Студент, 2 курс бакалавриата

Университет ИТМО, Научно-образовательный центр инфохимии,

Санкт-Петербург, Россия

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

Недавние достижения в области ион-селективных сенсоров и проводящих материалов привели к появлению нового поколения носимых устройств, способных проводить мониторинг биологических показателей [1]. Несмотря на быстрое развитие этой области, существующие материалы и методы имеют ряд недостатков, которые не позволяют использовать подобные устройства повсеместно. Появление метода струйной и трафаретной печати открыли возможность для использования различных полимерных материалов: например, чернила на полимерной основе позволяют эффективно создавать гибкие плёнки, но их проводимость, как правило, ниже, чем у металлических аналогов.

Основой для чернил были предложены нанопластины  $Ti_3C_2$  MXene [2]. Синтез частиц осуществлялся за счет вытравливания алюминия из  $Ti_3AlC_2$  с последующей интеркаляцией ионов лития для разрыва слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий терминальных групп между слоями многослойной структуры  $Ti_3C_2$  (Рис. 1А). После дальнейшей промывки из 0,5 г. Исходного порошка  $Ti_3AlC_2$  получается около 600 мл. раствора 2D частиц  $Ti_3C_2$  (Рис. 1А) с концентрацией около 3 мг/мл. Для полной характеристики использовались методы: SEM, AFM, XRD, EDX, UV-Vis, DLS.

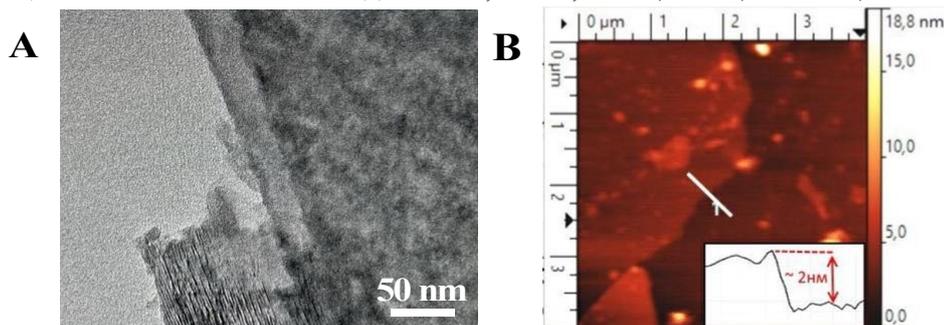


Рис. 1. А ТЭМ изображение многослойной структуры  $Ti_3C_2Tx$ ; В АСМ изображение 2D пластины  $Ti_3C_2$  MXene

С помощью чернил на основе MXene формируются проводящие дорожки через трафарет, на которые наносится полимерная ион-селективная мембрана на основе поливинил хлорида. Для оценки чувствительности и селективности проводятся измерения методом потенциометрии на градуировочных растворах анализируемых ионов.

#### Литература

1. Driscoll N. et al. MXene-infused bioelectronic interfaces for multiscale electrophysiology and stimulation //Science Translational Medicine. – 2021. – Т. 13. – №. 612. – С. eabf8629.
2. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 102<sup>nd</sup> Ed. / ed. Rumble J.R. Boca Raton, FL: CRC Press, 2021.



## Уреатные силиконовые пластичные смазки – перспективный тип смазочных материалов для эксплуатации в экстремальных условиях

*Кочубеев А.А., Лядов А.С.*

*Младший научный сотрудник сектора «Химии нефти им. С.С.Наметкина»,  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук,  
Москва, Россия*

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

Эксплуатация технических средств в экстремальных условиях (низкие или высокие значения температуры и влажности, агрессивные среды и др.) без использования эффективных смазочных материалов невозможна. Для безопасной и длительной работы все более усложняющихся узлов трения необходимо использовать пластичные смазки, которые представляют собой двухфазные материалы, состоящие из дисперсионной среды (базового масла) и дисперсной фазы (загустителя), характеризующиеся вязко-эластичным поведением. При создании пластичных смазок для экстремальных условий часто используют различные силиконовые жидкости, однако, их загущение органическими загустителями на основе ди- или олиго мочевины не представляется возможным.

В рамках выполнения данного исследования впервые предложен способ загущения силиконовых масел (ПМС-5, жидкость 132-24, 161-44 и др.) при добавлении небольших количеств других синтетических масел (полиальфаолефиновых или сложнэфирных) димочевинами получаемыми *in situ* в базовом масле при взаимодействии диизоцианатов (МДИ или ТДИ) и аминов (анилин, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-амины) [1]. Показано, что введение в состав смазочной композиции второго синтетического масла в количестве 5-10% масс. позволяет сформировать консистентную структуру смазки, а увеличение его доли даже способствует улучшению некоторых физико-химических свойств. Изучено влияние природы и содержания уреатного загустителя на свойства силиконовых смазок. Показано, что увеличении концентрации загустителя приводит к увеличению числа структурных элементов трехмерного каркаса смазки, что, в свою очередь, проявляется в увеличении предела прочности и улучшении ее коллоидной стабильности. Увеличение количества атомов углерода в углеводородном радикале в димочевинах способствует росту температуры каплепадения и предела прочности, а также улучшению коллоидной стабильности смазки, противоположные свойства при этом изменяются незначительно.

Впервые предложены оригинальные беззольные присадки [2] на основе четвертичных аммонийных солей диалкилдитиокарбаминовых кислот, обладающие исключительными противоизносными свойствами при введении в состав силиконовых смазочных материалов, что выражается в значительном снижении диаметра пятна износа при испытании на четырехшариковой машине трения. Использование таких присадок делает возможным применение изучаемых уреатных силиконовых смазок в механизмах, работающих в режимах повышенного трения и износа.

Изучение влияния различных факторов на свойства уреатных силиконовых пластичных смазок позволило разработать перспективные смазочные композиции с требуемым набором эксплуатационных свойств.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН.*

### Литература

1. Патент RU 2807916 C1 (дата публикации 21.11.2023, Бюл. №33);
2. Патент RU 2787372 C1 (дата публикации 09.01.2023, Бюл. №1).





**Влияние радиационной обработки потоком ускоренных ионов ксенона на  
оптическое поглощение терморadiационно-модифицированного  
политетрафторэтилена**

**Кошкина О.А.<sup>1</sup>, Москвитин Л.В.<sup>2</sup>**

*инженер-исследователь*

<sup>1</sup>*Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семёнова,  
Российская академия наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Общество с ограниченной ответственностью «Квант-Р», Москва, Россия  
E-mail: [olga\\_koshkina\\_94@mail.ru](mailto:olga_koshkina_94@mail.ru)*

Исследованы радиационно-индуцированные изменения в оптических спектрах плёнок терморadiационно-индуцированного политетрафторэтилена (ТРМ-ПТФЭ) толщиной 20 мкм [1], подвергнутого воздействию потоков ускоренных ионов ксенона с энергией 1 МэВ/нуклон в области флюенсов от  $10^8$  до  $10^{11}$  см<sup>-2</sup> в Лаборатории ядерных реакций имени Г.Н. Флёрва Объединённого института ядерных исследований (г. Дубна Московской области).

В спектре оптического поглощения необлученной плёнки ТРМ-ПТФЭ доминирует полоса с максимумом при 188 нм. Воздействие ускоренных ионов Хе с энергией 1 МэВ/нуклон приводит к изменению спектральной формы полосы с  $\lambda_{\max} = 188$  нм ( $\approx 6,6$  эВ) и незначительному длинноволновому сдвигу максимума до 190,5 нм ( $\approx 6,51$  эВ). Как известно [2], в спектре оптического поглощения ПТФЭ доминирует полоса оптического поглощения с максимумом при 161 нм ( $\approx 7,7$  эВ). В области длин волн менее 160 нм наблюдается тонкая структура из трёх полос с максимумами при 115, 124 и 133 нм или 10,8, 10,0 и 9,32 эВ, соответственно. Малоинтенсивный длинноволновой край полосы 161 нм определяет оптическое поглощение ПТФЭ в спектральном диапазоне от 175 до 240 нм. Обнаружено, что при флюенсах ионов ксенона от  $10^8$  до  $10^9$  см<sup>-2</sup> происходит «просветление» ТРМ-ПТФЭ, что может быть связано с уменьшением интенсивности компоненты ТС при 161 нм. При этом наблюдается коротковолновый сдвиг максимума полосы 188 нм на  $\sim 1$  нм.

Увеличение флюенса ионов ксенона до  $10^{10} - 10^{11}$  см<sup>-2</sup> сопровождается возрастанием интенсивности полосы 188 нм, которое становится особенно заметным при флюенсе  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>, когда происходит перекрывание латентных треков (ЛТ) ионов ксенона (рис. 2, б). Величина среднеквадратичного расстояния между ЛТ (в случае, если форма ЛТ цилиндрическая) в этом случае достигает  $\sim 577$  Å, что значительно превышает диаметр трека ( $\sim 100$  Å [3]). При этом наблюдается сдвиг  $\lambda_{\max}$  в «красную» сторону до 190 нм и появление новой полосы поглощения при 233 нм, происхождение которой обусловлено гексатриенами – полиеновыми структурами, содержащими три последовательно сопряжённые двойные С-С связи [4].

### Литература

1. Smolyanskii A.S., et al. Structure of Polytetrafluoroethylene Modified by the Combined Action of  $\gamma$ -Radiation and High Temperatures // *Polymers*. 2021. V. 13. 3679. doi: 10.3390/polym13213678
2. Seki K., et al. Electronic structure of poly(tetrafluoroethylene) studied by UPS, VUV absorption, and band calculations // *Physica Scripta*. 1990. V. 41 (1). P. 167 – 171. doi:10.1088/0031-8949/41/1/041
3. Милинчук В.К. и др. // Основы радиационной стойкости органических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.
4. Hudson B.S. et al. Linear Polyene Electronic Structure and Potential Surfaces // *Excited States*. 1982. V. 6. P. 1 – 95





## Синтез иерархических материалов на основе упорядоченных мезопористых полимерных наносфер и цирконо-/алюмосиликатов

**Крючков М.Д., Шакиров И.И.**

*Аспирант, 3 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)*

Конструирование пористых материалов с определенными свойствами органических полимеров и неорганических оксидов представляет особый интерес ввиду их амфифильной природе, возможностью задания размеров и распределения пор и легкости химической модификации. Разнообразие свойств таких материалов обуславливает их широкое применение в адсорбции, катализе, доставке лекарств и хранении/преобразовании энергии [1].

В нашей работе были получены иерархические материалы на основе: 1) пористых оксидов циркония и кремния, нанесенных на упорядоченные мезопористые полимерные наносферы (NSMP-m-Zr-Si); 2) мезопористых алюмосиликатов Al-SBA-15, нанесенных на упорядоченные мезопористые полимерные наносферы (NSMP-Al-SBA-15). Для направленного синтеза мезопористого алюмосиликата Al-SBA-15 на поверхности наносфер полимер был поэтапно модифицирован: 1) хлорметилирование для модификации фенолформальдегидного полимера хлорметильными группами; 2) пропитка полимера 1,3,5-триметилбензолом для блокировки упорядоченных каналов полимера с целью ограничить образование алюмосиликата Al-SBA-15 внутри пор полимера; 3) модификация аминогруппами нуклеофильным замещением хлора на аминогруппы по SN2 механизму; 4) модификация (3-глицидоксипропил)триметоксисиланом для локализации темплата P123 и соединений кремния и алюминия на поверхности полимера. После отжига темплата P123 в атмосфере аргона гибридный материал был охарактеризован низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Гибридный материал NSMP-Al-SBA-15 обладал высокой площадью поверхности 350 м<sup>2</sup>/г и бимодальным распределением пор по размеру с максимумами в областях 3 и 6 нм, что указывает на иерархическую структуру материала. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии мезопористый алюмосиликат преимущественно равномерно распределен по поверхности полимерных наносфер. Для направленного синтеза мезопористого цирконосиликата m-Zr-Si на поверхности наносфер упорядоченный полимер был модифицирован хлорсульфоновой кислотой. Сульфогруппы на поверхности полимера способствуют координации поверхностно-активного вещества, темплата цирконосиликата – цетилтриметиламмония бромида. Полученный материал NSMP-m-Zr-Si обладал высокой площадью поверхности 550 м<sup>2</sup>/г, также бимодальным распределением пор по размеру с максимумами в областях 6 и 10 нм. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии мезопористый цирконосиликат преимущественно равномерно распределен по поверхности полимерных наносфер. На малоугловых РФА-спектрах материала NSMP-m-Zr-Si присутствуют сигналы, упорядоченных структур мезопористых цирконосиликата ( $2\theta = 2.38^\circ$ ) и фенолформальдегидного полимера ( $2\theta = 0.5^\circ; 0.9^\circ$ ).

*Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10077, <https://rscf.ru/project/22-79-10077>)*

### Литература

1. Gomez-Romero P., Pokhriyal A., Rueda-García D., Leandro N.B., and González. R. Hybrid Materials: A Metareview // Chem. Mater. 2024. Vol. 36. P. 8–27



## Влияние эпоксидного эквивалента связующего на огнезащитные свойства терморасширяющегося покрытия на основе эпоксидиановой смолы

**Кузнецова Д.А.**

Аспирант, 2-ой год обучения

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

E-mail: [ku.znetsova.daria@yandex.ru](mailto:ku.znetsova.daria@yandex.ru)

При термоллизе огнезащитного терморасширяющегося покрытия связующее играет роль первичной матрицы, а также влияет на вязкость расплава, структуру и целостность образующегося пенококса [1, 2]. Для повышения эффективности в области разработок новых материалов и оптимизации уже имеющихся рецептур необходимо более глубокое изучение взаимосвязи отдельных параметров связующего и огнезащитных свойств покрытия на его основе.

Для исследования влияния эпоксидного эквивалента ЕЕW на огнезащитные свойства терморасширяющегося покрытия были отобраны коммерчески доступные марки эпоксидиановых смол с разным значением ЕЕW. Огнезащитные составы на их основе прошли огневые испытания на лабораторном стенде, моделирующем стандартный (целлюлозный) режим пожара в соответствии с ГОСТ 30247.0-94.

Таблица 1. Результаты огневых испытаний

Марка смолы	ЕЕW, г/эquiv	Степень расширения, %	Огнезащитная эффективность, мин
NPEL-128	187	580	44
NPEL-128S	213	520	62
NPSN 136×80	322	450	55
NPSN 901×75	473	380	50

Степень расширения  $H$  рассчитывалась по формуле (1):

$$H = \frac{ТСП}{h} \cdot 100 \quad (1),$$

где ТСП – толщина сухого покрытия;

$h$  – высота образовавшегося пенококсового слоя.



Рис. 1. Внешний вид образовавшегося пенококса

Установлено, что с увеличением ЕЕW степень расширения покрытия снижается, увеличивается плотность и твердость пенококса. При низких значениях ЕЕW (NPEL-128) образуется рыхлый, хрупкий пенококс, склонный к расслаиванию и растрескиванию на ранних этапах огневых испытаний. При высоких значениях ЕЕW (NPSN 901×75) в пенококсе образуются трещины, снижающие огнезащитную эффективность покрытия

### Литература

- Cardoso A. P. et al. Intumescent coatings using epoxy, alkyd, acrylic, silicone, and silicone-epoxy hybrid resins for steel fire protection // Journal of Coatings Technology and Research. 2020. Vol. 17. P. 1471–1488.
- Wang, G., Yang, J. Influences of molecular weight of epoxy binder on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating // Surface & Coatings Technology. 2012. Vol. 206. P. 2146–2151.



## Перспективные фосфаты и ванадаты

**Кузьмина М.С.**

*Студент, 1 курс специалитета*

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

*E-mail: [m.kuzmina2005@yandex.ru](mailto:m.kuzmina2005@yandex.ru)*

Фосфаты и ванадаты со структурой типа минерала витлокита могут использоваться в качестве люминесцентных материалов [1]. Большой интерес представляют люминофоры красного свечения, использование которых в белых светодиодах, позволяет увеличить их индекс цветопередачи [2].

Семейство витлокита обширно и представлено большим количеством соединений, на основе фосфатов и ванадатов кальция и стронция. В данной работе изучены люминесцентные свойства тройных фосфатов и ванадатов, содержащие катион  $\text{Eu}^{3+}$ , наличие которого обуславливает свечения образцов в красном спектре ( $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Sr}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{VO}_4)_7$ ,  $\text{Sr}_8\text{ZnEu}(\text{VO}_4)_7$ ). Для выявления из вышеперечисленных веществ люминофора с наибольшей интенсивностью свечения проведен спектральный люминесцентный анализ.

Синтез люминофоров проводился твердофазным методом из стехиометрического количества  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . Температура синтеза составила  $1000^\circ\text{C}$ , время нахождения в печи – 150 часов с тремя промежуточными перетираньями.

### Литература

1. Mi X., Du K., Huang K., Zhou P., Geng D., Zhang Y., Shang M. Synthesis and luminescence of  $\text{Ca}_9\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{VO}_4)_7$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ) phosphors // Mater. Res. Bull. 2014. Т. 60. С. 72–78.
2. Xue Y.N., Xiao F., Zhang Q.Y. A red-emitting  $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphor for UV-based white // Spectrochim. Acta, Part A. 2011. Vol. 78. pp. 1445–1448.



## Синтез и полимеризация фталонитрильных мономеров с Р-N мостиками

Кучевская М.Е.

Аспирант, 1 год обучения

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

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

Фталонитрильные связующие для полимерных композиционных материалов обладают высокой термической стойкостью и хорошими механическими свойствами при высоких температурах [1, 2]. Наибольшей технологичностью обладают составы матриц, содержащие мономеры с фосфатными мостиками, наличие которых снижает температуру переработки связующего [3].

Наличие Р-О связи в структуре мономера приводит к снижению гидролитической устойчивости материала, что негативно сказывается как на хранении исходных компонентов, так и на эксплуатационных характеристиках в условиях повышенной влажности [4].

Известно, что Р-N связь более гидролитически устойчива в щелочной среде. В рамках данной работы были подобраны условия синтеза и выделения трифункциональных *m*- и *p*-(3-фталонитрилоксифенил) фосфорамидов (Рис.1).



Рис. 1. Общая схема синтеза фосфорамидных фталонитрильных мономеров.

В работе описывается разработка компонента высокотемпературного (эксплуатация 300°C, пиковая температура 450°C) фталонитрильного связующего. Описаны синтезы двух новых соединений, охарактеризованных методами ЯМР, ВЭЖХ и ДСК. Изучена возможность использования фосфорамидов в качестве латентного инициатора реакции поликонденсации. Подобраны смеси мономеров для связующего на их основе. Получены термические и механические свойства матриц, поствоотвержденных при 350 и 375°C. Для выбранных двух составов изготовлены полимерные композиционные материалы, армированные углеродной тканью. Получены механические свойства: предел прочности и модуль упругости при растяжении, предел прочности и модуль упругости при сжатии, предел прочности и модуль упругости при сдвиге в плоскости и предел прочности при межслоевом сдвиге.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00449).

### Литература

1. Sastri S. B., Keller T. M. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 1999. Vol. 37 P. 2105.
2. Keller T. M. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 1988. Vol. 26 P. 3199.
3. Yakovlev M. V. et al. Tri-functional phthalonitrile monomer as stiffness increasing additive for easy processable high performance resins // Reactive and Functional Polymers. 2020. Vol. 146. P. 104409.
4. Belsky K. S. et al. Hydrolysis rate constants and activation parameters for phosphate- and phosphonate-bridged phthalonitrile monomers under acid, neutral and alkali conditions // Data in brief. 2017. Vol. 13. P. 10-17.



## Кремнийсодержащие мономеры в качестве активных разбавителей фталонитрильного связующего для полимерных композиционных материалов

Мазуров С.С.

Студент, 2 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)

На данный момент достижения в области новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) позволяют применять их в аэрокосмической, военной и морской отраслях промышленности. Замена металлических частей на ПКМ становится все более привлекательной в виду их высоких удельных показателей прочности, что позволяет значительно снизить вес конечного изделия. ПКМ широко используются в современном самолетостроении. При дальнейшем увеличении их доли в конструкции самолетов замена металлических деталей в двигателях является наиболее перспективной, что на данный момент ограничено недостаточной термостабильностью матриц. Исходя из этого, актуальным является получение новых связующих для ПКМ, пригодных для использования в высокотемпературных условиях. Для обеспечения эксплуатации при температурах выше 300°C в настоящее время активно ведется поиск новых мономеров. Исследования фталонитрильных связующих показали, что ПКМ на их основе является перспективным для высокотемпературных применений.

Согласно литературным данным [1], кремнийсодержащие фталонитрильные производные обладают относительно низкими температурами плавления, и, следовательно, потенциально могут быть использованы в качестве активных разбавителей смеси фталонитрильных мономеров при приготовлении связующих для ПКМ. Структуры с силоксановыми мостиками отличаются гидролитической неустойчивостью, при этом связь Si-N устойчива к гидролизу. Однако на сегодняшний день существует лишь одна публикация [2], в которой рассмотрены фталонитрильные соединения, содержащие силазановый линкер. Соединения, описанные в публикации, вступают в реакцию поликонденсации в отсутствие катализаторов и обладают сравнительно высокой термостабильностью. Поэтому целью данной работы стал синтез и определение свойств перспективных кремнийсодержащих мономеров.

В результате работы был осуществлен синтез 4-(4-аминофенокси) фталонитрила (*n*-АФН). Синтезированный *n*-АФН был введен в реакции с Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> и PhMeSiCl<sub>2</sub>. Продукты данных реакций, содержащие фталонитрильный фрагмент и кремниевый мостик в своей структуре, являются перспективными для использования в качестве компонентов фталонитрильных связующих для ПКМ.

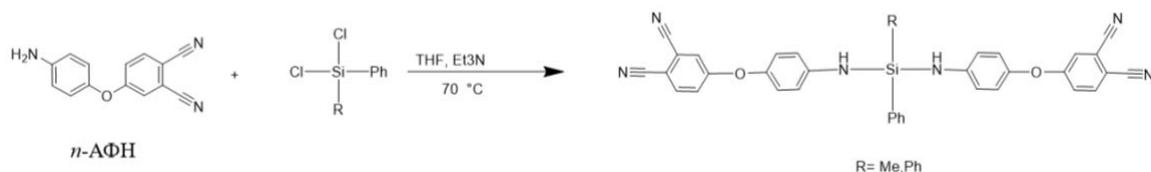


Схема 1. Синтез фталонитрилсодержащих мономеров с силазановым линкером  
Исследование выполнено в рамках работ по теме № АААА-А21-121011590086-0 гос. задания

### Литература

1. Babkin A.V., Zodbinov E.B., Bulgakov B.A., Kepman A.V., Avdeev V.V. Thermally Stable Phthalonitrile Matrixes Containing Siloxane Fragments // Polym. Sci. - Ser. B. 2016. Vol. 58, № 3. P. 298–306.
2. Zhang, Z., Li, Z., Zhou, H., Lin, X., Zhao, T., Zhang, M., Xu, C. Self-catalyzed silicon-containing phthalonitrile resins with low melting point, excellent solubility and thermal stability // Journal of Applied Polymer Science. – 2014. – Т. 131. – №. 20.





## Перспективные изменения свойств сложного ванадата стронция-лютеция при замещении стронция на барий

*Марагаева В.Н., Галлямов Э.М., Титков В.В., Барышникова О.В., Лазорьяк Б.И.*

*Студентка 5 курс*

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

*E-mail: maragaeval@mail.ru*

Фосфаты и ванадаты со структурой минерала витлокита проявляют сегнетоэлектрические, ион-проводящие, нелинейно-оптические и люминесцентные свойства [1]. Значительный научный и технический интерес к этому семейству определяется необычайно широким диапазоном свойств, подходящих для создания полифункциональных материалов для электроники, лазерной техники и ионных проводников.

Нашей целью было изучение изменений свойств  $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{VO}_4)_7$  после добавления в него бария. Для этого мы определили параметры ячейки по данным порошковой дифракции с использованием метода Ле Бейля в программе JANA2006, измеряли интенсивность величины сигнала ГВГ и определяли температуры фазовых переходов методом диэлектрической спектроскопии.

Как и ожидалось, вплоть до границы однофазности ( $x = 1$ ) параметры элементарной ячейки увеличиваются (Таблица 1). Кроме того, по нашим предположениям, привнесение бария в систему должно было увеличить сигнал ГВГ. Однако в результате мы получили, что он остается практически постоянным (Таблица 1). Температура фазового перехода закономерно уменьшается.

Таблица 1. Зависимость параметров, объема элементарной ячейки ( $a$ ,  $c$ ,  $V$ ) и сигнала ГВГ (кварцевый эталон) от  $x$ .

$x$	0	0.5	1	1.25	1.5	1.75	2
$a$	11.1749(9)	11.2120(7)	11.271(1) )	11.261(2)	11.269(1) )	11.188(1) )	11.235(3) )
$c$	39.652(4)	39.795(3)	40.028(5) )	39.985(7)	40.037(7) )	39.697(4) )	39.84(1)
$V$	4288.3(7)	4332.3(5)	4404(1)	4391(1)	4403(1)	4303.4(9) )	4355(2)
$I_{\text{kw.et.}}$	10	26	9	15	11	17	12

Таким образом, расширена область знаний о твердых растворах ванадатов стронция. Были изучены закономерности изменения свойств  $\text{Sr}_{9-x}\text{Ba}_x\text{Lu}(\text{VO}_4)_7$  в зависимости от состава соединения. Установлено, что сигнал ГВГ значительно превышает кварцевый эталон и практически не меняется с увеличением содержания бария, температура фазового перехода уменьшается, а параметры элементарной ячейки закономерно увеличиваются.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 24-23-00061 и в рамках государственного задания "Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности" № АААА-А21-121011590086-0.*

### Литература

1. Лазорьяк Б.И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами // Успехи химии 1996. т. 65. №. 4. с. 307-325.



**Исследование комплексообразования иминодиянтарной кислоты с бором****Марулева А.Е.***Студент, 5 курс специалитета**Тверской государственный университет**химико-технологический факультет, Тверь, Россия**E-mail: [69-alina-6900@mail.ru](mailto:69-alina-6900@mail.ru)*

В настоящее время бор и его соединения играют важную роль в развитии многих отраслей народного хозяйства. Интенсификация сельского хозяйства требует новых видов высокоэффективных удобрений, гербицидов, ростовых веществ. Здесь немаловажная роль принадлежит борным соединениям. Хелатные соединения бора являются хорошими микроудобрениями [1]. Однако не все хелаты одинаково безопасны. Нами проведены исследования комплексообразования бора с экологически безопасным и биологически активным комплексом – иминодиянтарной кислотой (ИДЯК, H<sub>4</sub>L) [2,3].

Иминодиянтарная кислота относится к классу дикарбоновых кислот и является аналогом известной иминодиуксусной кислоты, в которой два фрагмента уксусной кислоты заменены янтарной кислотой. Но в отличие от иминодиуксусной и широко распространенной этилендиаминтетрауксусной кислот ИДЯК, попадая в окружающую среду подвергается биодеструкции распадаясь на аминокислоты. Это дает дополнительное питание растениям и наблюдается синергетический эффект от одновременного воздействия биоэлемента в легкоусвояемой форме и комплексона [4].

Исследование процессов комплексообразования бора с иминодиянтарной кислотой проводили рН-потенциометрическим методом, титруя системы борная кислота - ИДЯК - вода щелочью при температуре 298 К и ионной силе раствора, равной 0,1, в среде KNO<sub>3</sub>.

Полученные кривые титрования отличаются. В области рН>8, кривая титрования системы, содержащей борную кислоту и комплексон, находится ниже кривой титрования чистого раствора комплексона, что доказывает образование комплекса в этой области.

Ступенчатые константы диссоциации комплексона ИДЯК были определены по результатам потенциометрического титрования при фиксированном значении ионной силы. Расчет констант проводился с помощью программы New DALSFЕК.

Было предположено образование комплекса с борной кислотой за счет перехода атома бора в тетракоординационное состояние и образование дополнительной донорно-акцепторной связи N → В. Такая модель равновесий адекватно описывает исследуемые системы. Обнаружено образование средних и протонированных комплексов, логарифмы констант устойчивости которых соответственно равны 4,85 и 13,31. Расчетные данные достаточно хорошо совпадают с экспериментально полученной кривой титрования.

**Литература**

1. Шварц Е. М. Бор и его соединения // - Рига: Зинатне, 1966. С. 3-4.
2. Смирнова Т. И. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2015. № 3. С. 40–45. 11. Smirnova T. I., Khizhnyak S.D., Nikolskiy V. M. et all. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017, V. 90. № 4. P. 406-411.
3. Патент РФ №2399183, опубл. 20.09.2010, Способ предпосевной обработки семян / Авторы: Никольский В.М., Смирнова Т.И., Светогоров Ю.Е., Халяпина Я.М., Толкачева Л.Н.
4. Патент РФ №256790, опубл. 10.11.2015, Способ увеличения биомассы культивируемых зеленных растений / Авторы: Смирнова Т.И., Малахаев Е.Д., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Барановский И.Н., Жигалова Ю.Э.



**Совместное использование электронного парамагнитного резонанса и сканирующей электронной микроскопии для количественного определения внутренней структуры мембран из оксида графена**  
**Матвеев М.В.<sup>1,2</sup>, Чумакова Н.А.<sup>1,2</sup>, Марнаутов Н.А.<sup>3</sup>**

Студент 5 курса

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия  
E-mail: [matveev2002@yandex.ru](mailto:matveev2002@yandex.ru)

Мембраны из оксида графена (МОГ) являются перспективными барьерными материалами благодаря их избирательной проницаемости для полярных жидкостей и гидратированных ионов. Высокая селективность проницаемости МОГ, как полагают, определяется внутренней структурой мембраны, а именно упорядоченностью оксиграфеновых слоев [1] и степенью их изогнутости [2]. До недавнего времени упорядоченность МОГ определяли качественно (визуально) на основании микрофотографий СЭМ боковой поверхности мембраны. Разрешающая способность метода позволяет оценить упорядоченность ламелей, образующих мембрану; каждая ламель включает в себя 15-30 оксиграфеновых слоев.

В настоящем докладе будут представлены два новых метода, позволяющих количественно характеризовать внутреннюю структуру МОГ – метод спинового зонда и метод численного анализа микрофотографий СЭМ. Метод спинового зонда заключается в анализе серии спектров ЭПР (рис. 1а) стабильных нитроксильных радикалов (спиновых зондов), сорбированных на внутренней поверхности МОГ. Полученные из совместного моделирования спектров ориентационные параметры порядка зонда в мембране отражают упорядоченность и форму слоев оксида графена. Количественный анализ микрофотографий СЭМ (рис. 1б), основанный на технологии машинного обучения, позволяет определять ориентационные параметры порядка ламелей, составляющих мембрану. Совместное использование описанных методов позволяет получить детальную характеристику внутренней структуры мембран из оксида графена.

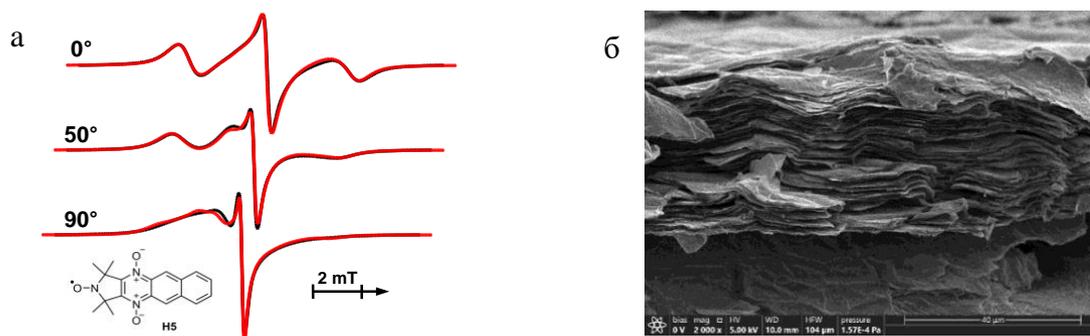


Рис. 1. а) Угловая зависимость спектра ЭПР стабильного нитроксильного радикала в МОГ; черные линии – экспериментальный спектр, красный – результат моделирования; б) микрофотография СЭМ мембраны из оксида графена

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-23-00016

#### Литература

1. Akbari, A. et. al., Large-area graphene-based nanofiltration membranes by shear alignment of discotic nematic liquid crystals of graphene oxide // Nat. Commun., 2016, Vol. 7 no. 10891.
2. Н. Huang et al., Ultrafast viscous water flow through nanostrand-channelled graphene oxide membranes // Nat. Commun., 2013, Vol. 4, pp. 1–9.

## Синтез однофазного топологического изолятора $\text{SrSn}_2\text{As}_2$ методом механоактивации

Медведев А.С.<sup>1,2</sup>, Власенко В.А.<sup>2</sup>, Перваков К.С.<sup>2</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

<sup>2</sup>Факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, кафедры химии и технологии кристаллов, Москва, Россия

Физический институт имени П.Н.Лебедева РАН, Москва, Россия

E-mail: [a.medvedev@lebedev.ru](mailto:a.medvedev@lebedev.ru)

В работе [1] представлены расчеты электронной структуры соединения  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$  из которых следует, что данный материал является топологически нетривиальным и может проявлять свойства топологического изолятора. На данный момент существует только одна работа, посвященная синтезу этого соединения [2].

В данной работе методом механоактивации синтезирован топологически нетривиальный материал состава  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$ . Из полученного однофазного порошка выращены монокристаллы данного соединения.

Синтез топологически нетривиального материала проводили в две стадии: размол элементов Sr (99,99%), Sn (99,99%) и As (99,999%), заложенных в стехиометрическом соотношении, в мельнице в режиме пяти циклов по пять минут с частотой 30 Гц; прессование порошка в таблетки и отжиг в кварцевой ампуле в течении 72 часов. Рост  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$  проводили модифицированным методом Бриджмена из раствора-расплава собственного компонента при 850 °С и медленном его охлаждении до 500 °С.

Фазовый состав подтвержден методом порошковой рентгеновской дифракцией (рис. 1А). Методом Ритвельда уточнены параметры ячейки кристаллической решетки соединения:  $a, b = 4,2015(12) \text{ \AA}$  и  $c = 26,759(8)$ ,  $R_p = 5,18\%$ ,  $wR_p = 7,01\%$ . Эти значения совпадают с литературными данными COD № 1008735:  $a, b = 4,204 \text{ \AA}$  и  $c = 26,728 \text{ \AA}$ .

Результаты элементного состава, полученного методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), можно представить в виде соотношения элементов Sr:Sn:As = 0,954(6) : 2,154(6) : 1,891(7). Анализ проводили в пяти точках, как показано на рис. 1Б.

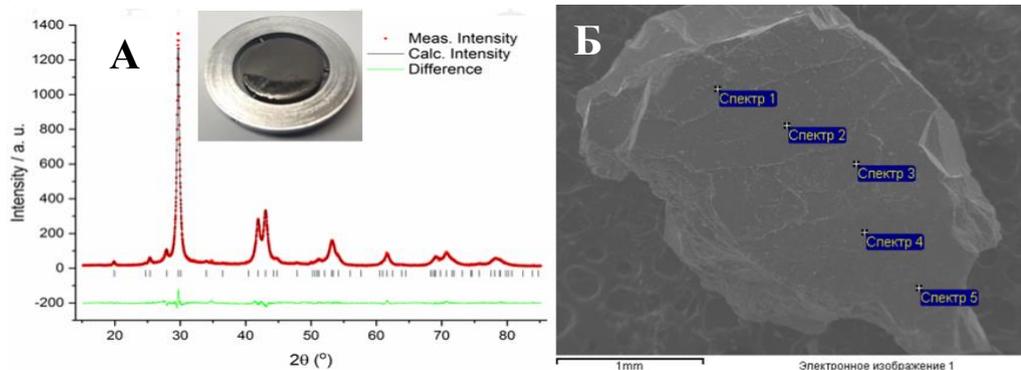


Рис. 1. А) Уточненная методом Ритвельда дифрактограмма соединения  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$  в программе Jana2006; Б) СЭМ-изображение с отметками точек элементного анализа

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-12-00307, с использованием оборудования ЦКП ФИАН.

### Литература

- Inzani K. et al, Physical Review Research. 2021. Т. 3. №. 1. С. 013069.
- Rong L. Y. et al., Scientific Reports, 2017, Т. 7. №. 1. С. 61-72.



## Исследование адсорбционных свойств перспективного МОКП на основе циркония применительно к адсорбции углекислого газа

Мельник 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, 3 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 ИФХЭ РАН, Москва, Россия

E-mail: [o.e.melnik@bk.ru](mailto:o.e.melnik@bk.ru)

Чтобы защитить атмосферу Земли от парниковых газов, приводящих к повышению средней температуры и глобальным изменениям климата, необходимо разработать методы селективной сорбции углекислого газа из атмосферного воздуха, выбросов промышленных предприятий и различных других антропогенных источников [1]. Перспективными адсорбентами для этих целей являются металл-органические координационные полимеры МОКП (metal-organic frameworks, MOF) [2].

Выбор циркония в качестве основы МОКС обусловлен тем, что вследствие высокой степени окисления Zr (IV) образует более сильную координационную связь с атомами кислорода карбоксилатных лигандов [4]. В результате, большинство такого рода МОКС устойчивы в различных растворителях. Кроме того, цирконий довольно распространен (среди редкоземельных металлов) в природе и обладает низкой токсичностью. В работе [5] экспериментально исследовали адсорбцию диоксида углерода на синтезированном МОКП.

На рисунке 1 представлены изотермы адсорбции углекислого газа на синтезированном образце ZrBDC при различных температурах.

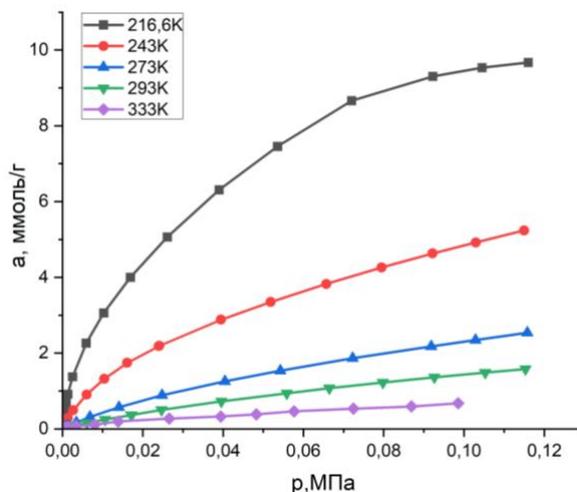


Рисунок 1 – Зависимость адсорбции углекислого газа (CO<sub>2</sub>) на синтезированном образце ZrBDC от давления при температурах, К: 216.6; 243.0; 273.0; 293.0; 333.

### Литература

1. Wei Chieh Chung // Journal of CO<sub>2</sub> Utilization. 2022. V. 60. 101961.
2. Yuchen Cui, Xiaolei Cui, Ge Yang, et al. // Journal of Membrane Science. 2024. V. 689.
3. М. И. Баркова / дис. «Получение и газоразделительные свойства композитных мембран на основе металл-органических координационных полимеров». 2014
4. Bai Y. // Chemical Society Reviews. 2016. Issue 8.
5. О.Е. Мельник, А.Е. Гринченко, А.А. Фомкин, А.В. Школин, М.К. Князева, «Синтез и исследование свойств функционализированной металлорганической каркасной структуры ZrBDC для адсорбции углекислого газа» // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2024





## Структура и свойства бутадиен-нитрильных каучуков, полученных с использованием различных эмульгаторов

*Мельникова М.А.*

*Студент, 3 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*

Целью данной работы является изучение влияния типа используемых при синтезе эмульгаторов на свойства и структуру бутадиен-нитрильного каучука, который широко применяется для изготовления масло-бензостойких резино-технических изделий и клеевых композиций. Для исследования были выбраны бутадиен-нитрильный каучуки следующих марок: СКН-18СМНТ, полученный на сульфонатном эмульгаторе, БНКС-18АМН (парафинатный), СКН-2655 (парафинатный) и СКН-2655А - опытная марка на смешанном эмульгаторе, обладающая повышенной адгезией.

На основе изучаемых каучуков были изготовлены клеевые композиции и определена прочность связи при расслаивании резина-резина. В составе клеевой композиции смешанной 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 создания прочного адгезионного соединения важна подвижность молекулярных цепей, поэтому следующим экспериментом стал метод электронного парамагнитного резонанса. Вращательная подвижность радикала в парафинатных марках ниже, чем в сульфонатных, что можно объяснить пониженной подвижностью макромолекул. Она в свою очередь определяется изменениями в структуре полимера, например, наличием некоторых нанобразований. Испытания подтвердили, что эмульгирующая система значительно влияет на молекулярную подвижность, так в случае опытной парафинатной марки время корреляции оказалось меньше, как и в случае сульфонатной марки. Кроме того, полученные экспериментальные данные доказали сильное влияние содержания АН-звеньев на подвижность макромолекулярных цепей.

Таким образом, парафинатные марки каучука хотя и являются более экологичными по сравнению с сульфонатными, но обладают рядом недостатков, в том числе худшими адгезионными свойствами. Состав эмульгатора незначительно влияет на вязкость, но оказывает большое влияние на структуру и адгезионные свойства каучука. Смешанной эмульгатор положительно влияет на подвижность молекулярных цепей и адгезионные характеристики получаемых на его основе резин и клеев. Новая опытная марка частично лишена недостатков парафинатных марок в сравнении с сульфонатной маркой.

### 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, С. 620.
3. А.Е. Корнев Технология эластомерных материалов: Учеб. для вузов. 2009, С. 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, С. 24.
6. Тарасевич Б.Н. Спр. м.: ИК спектры осн. кл. орг. соед. 2012, С. 55.
7. ГОСТ 28966.1-91 Метод опр. проч. при расслаивании. 2004, С. 10.
8. Ливанова Н.М., Карпова С.В., Попов А.А. ж. ВМС М.: Исследование микро- и надмолекулярной структуры бутадиен-нитрильного каучука методом парамагнитного зонда. 2011, С. 2043–2049





## Свойства эластомеров, полученных с использованием комплексного активатора и ускорителей вулканизации разных типов

*Меренкова Е.А., Голякевич А.А., Карманова О.В.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
факультет экологии и химической технологии, Воронеж, Россия*

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

В рецептуростроении резин на основе диеновых каучуков особая роль отводится подбору вулканизирующей группы, поскольку она определяет свойства и структуру резины.

Ускорители различных типов по-разному влияют на природу поперечных связей, образующихся в каучуке при вулканизации. Это в значительной степени и определяет основные физико-механические свойства вулканизатов [1].

Самым распространенным активатором вулканизации является оксид цинка, который при сшивании каучуков образует комплексы с другими компонентами вулканизирующей группы и участвует в создании действительных агентов вулканизации (ДАВ). При использовании комплексных активаторов вулканизации, которые представляют собой комбинацию карбоксилатов цинка и оксида цинка образование ДАВ протекает более эффективно [2]. Применение комплексных активаторов в пониженным содержанием оксида цинка (до 30-40%) позволяет снизить его содержание в резине и повысить экологическую безопасность готовой продукции.

Целью работы являлось исследование влияния ускорителей различных классов на свойства эластомеров в присутствии комплексного активатора вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка и выявление оптимального сочетания компонентов вулканизирующей группы резиновой смеси на основе анализа проведенных опытов.

В качестве объектов исследования использовали резиновые смеси и их вулканизаты на основе синтетического полиизопрена в присутствии ускорителей вулканизации, принадлежащих к разным классам органических соединений (тиурамы, сульфенамиды, тиазолы) и комплексного активатора вулканизации Вулкатив-С1 (производитель ООО «Совтех», г. Воронеж).

Проведена оценка физико-механических показателей резин и параметров вулканизационной сетки вулканизатов. Установлено, что условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве для образца с ускорителем тиурам Д составила 14,54 МПа и 305 %, соответственно; сульфенамид Ц – 17,17 МПа и 360 %; каптакс – 8,73 МПа и 380 %. Эффективная концентрация поперечных связей для резины с ускорителем тиурам Д –  $7,9 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ; сульфенамид Ц –  $7,9 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ; каптакс –  $5,8 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, при использовании сульфенамидных ускорителей получены вулканизаты с высоким уровнем упруго-прочностных свойств.

### Литература

1. Шашок Ж. С. Технология эластомеров: тексты лекций для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 05 «Технология переработки эластомеров» / Ж. С. Шашок, А. В. Касперович. – Минск : БГТУ, 2009 – 112 с.
2. Прогнозирование технических свойств резин при использовании комплексных активаторов вулканизации / О. В. Карманова, С. Г. Тихомиров, А. А. Голякевич, Н. А. Михалева // EURASTRENCOLD-2023 : Сборник трудов XI Евразийского симпозиума по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур, посвященного 85-летию со дня рождения академика В.П. Ларионова. – Киров: Межрегиональный центр инновационных технологий в образовании, 2023. – С. 274-277.





## Неграфитизируемый углерод на основе производных лигнина как анодный материал для металл-ионных аккумуляторов

*Мотовило Т.А.<sup>1</sup>, Бобылёва З.В.<sup>2</sup>*

*Студентка, 3 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: [tmotovilo@inbox.ru](mailto:tmotovilo@inbox.ru)*

Непрерывный рост энергопотребления обуславливает развитие технологий запасания и хранения энергии, наиболее эффективными из которых являются электрохимические источники тока – аккумуляторы. В роли таких систем могут использоваться натрий-ионные аккумуляторы (НИА), которые являются перспективной альтернативой литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). Неграфитизируемый углерод, который используется как анодный материал для металл-ионных аккумуляторов, в последнее время привлекает большое внимание из-за возможности его получения из дешевых возобновляемых источников, например, различной биомассы. Одним из таких источников может служить лигнин, который является основным компонентом древесины (15-40%) наряду с целлюлозой и гемицеллюлозой [1].

Данная работа посвящена фундаментальному изучению свойств неграфитизируемого углерода на основе лигнина, электрохимических характеристик, а также поиску оптимальных условий синтеза для улучшения работы в литий и натрий-ионных аккумуляторах. В качестве исходного вещества использовался коммерческий лигносульфонат натрия, который образуется в больших количествах как отход в целлюлозно-бумажной промышленности в процессе сульфитной варки целлюлозы [2]. Неграфитизируемый углерод был получен несколькими способами: прямой отжиг исходного лигносульфоната натрия в инертной атмосфере при 1300°C, отжиг после предварительной замены катионов натрия на протоны и перерастворение с последующей сушкой.

По результатам электрохимических испытаний в натрий-ионной полуячейке можно видеть, что у перерастворенного образца и промытого от натрия кулоновская эффективность на первом цикле достигает 85%, а у образца, полученного прямым отжигом 74%. Разрядная емкость образцов находится в диапазоне 250–300 мАч/г. Можно сделать вывод, что именно изменение морфологии при перерастворении исходного лигносульфоната влияет на изменение кулоновской эффективности, а содержание натрия в меньшей степени влияет на электрохимические характеристики. При перерастворении происходит изменение размера частиц и пористости, что приводит к изменению площади поверхности с 13 м<sup>2</sup>/г до 6 м<sup>2</sup>/г. Использование водорастворимых полимеров открывает большие возможности для направленного дизайна получаемого неграфитизируемого углерода. Приведенный выше простой подход позволяет получить материал с улучшенными характеристиками, который потенциально можно применять в реальных аккумуляторах.

### Литература

1. Meister, John J. "Modification of lignin." *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 42.2. 2002. С. 235-289.
2. Aro T., Fatehi P. Production and application of lignosulfonates and sulfonated lignin // *ChemSusChem*. 2017. Т. 10. No. 9. С. 1861-1877.





## Морфологическое исследование мембран на основе ацетата целлюлозы при электрогидродинамической обработке

*Мошков А.И., Кецко А.И., Василевская А.Э.*

*Аспирант, 1 курса аспирантуры*

*Национальный исследовательский университет ИТМО,  
центр химической инженерии, Санкт-Петербург, Россия*

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

Мембраны Nafion, широко применяемые в топливных элементах, представляют собой ограничивающий фактор для коммерциализации и распространения таких систем. Эти ограничения обусловлены высокой стоимостью производства и ограниченной эффективностью переноса протонов, которая связана с высокой гидрофобностью материала Nafion [2,4]. С целью преодоления данных трудностей вызывает значительный интерес новая стратегия разработки биополимерных материалов [1,3]. Применение ацетата целлюлозы, как представителя биополимеров, представляет собой перспективный вариант в силу её доступности, низкой стоимости, легкости модификации и высоких механических характеристик и протонопроницаемости. Данное исследование направлено на изучение связи между концентрацией и скоростью подачи раствора ацетата целлюлозы и формированием частиц различного размера и формы. Полученные образцы проанализированы с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Реологический анализ напряжений в растворах с разными скоростями подачи позволяет лучше понять механизм трансформации частиц в волокна.

Раствор ацетата целлюлозы был подвергнут исследованию с использованием ротационного реометра Physica MCR 502, Anton Paar (Австрия) с системой "цилиндр в стакане" CC27 для измерения напряжения сдвига. Диапазон скоростей сдвига составлял от 0,1 до 1000 с<sup>-1</sup> при константной температуре раствора 25,0 ± 0,2 °С, которая была поддерживаема с использованием термостатического модуля С-PTD200 с элементом Пельтье. Процесс электроформования раствора ацетата целлюлозы осуществлялся с помощью установки электрогидродинамического распыления NANON-01A, Месс (Япония), с распылением раствора через иглу на алюминиевый коллектор при комнатной температуре и различными скоростями подачи раствора. Морфология поверхности полученных микрочастиц была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega-3, Tescan (Чехия).

В результате электроформования были получены сферические микрочастицы ацетата целлюлозы. При увеличении концентрации наблюдался переход частиц в волокноподобные объекты. Наблюдаемое переходит от распыления к прядению раствора ацетата целлюлозы может быть связано с превышением критического значения количества макромолекул в растворе, что приводит к формированию волоконного структурного состояния и переформированию микрочастиц.

### Литература

1. Karimi M. B., Mohammadi F., Hooshyari K. Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review //International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Т. 44. – №. 54. – С. 28919-28938.
2. Eldin M. S. M. et al. Novel aminated cellulose acetate membranes for direct methanol fuel cells (DMFCs) //International Journal of Electrochemical Science. – 2017. – Т. 12. – №. 5. – С. 4301-4318.
3. Musa M. T. et al. Recent biopolymers used for membrane fuel cells: Characterization analysis perspectives //International Journal of Energy Research. – 2022. – Т. 46. – №. 12. – С. 16178-16207.
4. Zhu L. Y. et al. Recent developments in high-performance Nafion membranes for hydrogen fuel cells applications //Petroleum Science. – 2022. – Т. 19. – №. 3. – С. 1371–1381.



## Исследование эффекта резонансного переноса энергии в гибридных двумерных экситон-плазмонных наноструктурах

Муравский Д.И., Малаховский П.О.

Аспирант, 2 год обучения

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

E-mail: [dmitry\\_murausky@mail.ru](mailto:dmitry_murausky@mail.ru)

Гибридные пленочные экситон-плазмонные структуры представляют большой интерес в области оптоэлектроники, фотокатализа и биосенсорики. Метод электростатического осаждения из коллоидного раствора удобен для формирования монослоев из латерально ориентированных плазмонных нанопластинок серебра (НП Ag) [1]. С другой стороны, метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) используется для формирования с высокой воспроизводимостью плотноупакованных монослоев гидрофобных КТ на различных подложках. Комбинирование этих подходов позволило получить гибридную пленочную структуру, являющуюся удобным объектом для изучения эффекта резонансного переноса энергии (РПЭ) с оптически возбужденных КТ на поверхностные плазмоны НП Ag. В данной работе описан подход, позволяющий отличить остаточную фотолюминесценцию (ФЛ) КТ от плазмонного рассеяния, обусловленного РПЭ.

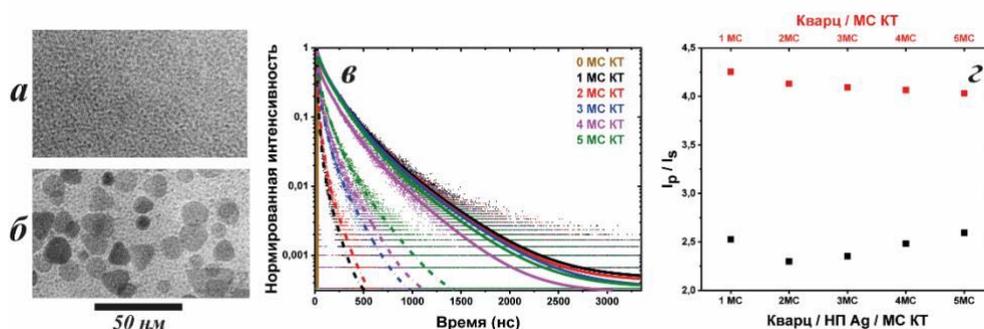


Рис. 1. ПЭМ снимки 3 монослоев КТ ZCIS на кварце (а) и на НП Ag (б). Кинетические кривые затухания эмиссии для 1 – 5 монослоев КТ ZCIS на кварце (сплошные линии) и на НП Ag (пунктирные линии),  $\lambda_{\text{возб}}=375$  нм,  $\lambda_{\text{детект}}=640$  нм (в). Зависимость соотношения пиковых интенсивностей полос эмиссии для р- и s-поляризованного света ( $I_p/I_s$ ) от количества монослоев КТ ZCIS на кварце и на НП Ag (z)

На поликатионную пленку на кварцевом стекле с монослоем НП Ag или без него осаждали 1 – 5 ЛБ монослоев гидрофобных КТ  $\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{In}_z\text{S}_2/\text{ZnS}$  (ZCIS) (рис. 1а, б). Спектральное перекрытие полос ФЛ КТ и продольного плазмонного резонанса НП Ag (~700 нм), а также относительная ориентация оптических диполей экситона КТ (случайная по ансамблю) и продольного плазмона НП Ag (в плоскости образца) способствовали эффективному РПЭ. Это выразилось в значительном уменьшении интенсивности эмиссии ( $\lambda_{\text{возб}}=400$  нм) и в сокращении времен затухания эмиссии для КТ на НП Ag, возрастающие с ростом количества монослоев КТ в виду увеличения расстояния КТ – НП Ag (рис. 1в). Спектры эмиссии, измеренные с разной ориентацией поляризатора в канале детектирования спектрофлуориметра, демонстрируют уменьшение соотношения интенсивностей эмиссии  $I_p/I_s$  для КТ на НП Ag (рис. 1г). Увеличение s-компоненты в эмиссии КТ на НП Ag свидетельствует о проявлении плазмонной составляющей эмиссии, излучаемой в плоскости образца. Таким образом, НП Ag могут быть использованы для модулирования временных и поляризационных характеристик эмиссии КТ.

Работа выполнена за счет гранта БРФФИ X22ТУРЦ-004.

### Литература

1. Electrostatic deposition kinetics of colloidal silver nanoplates onto optically and e-beam transparent water-insoluble polycationic films / P. Malakhovsky [et al.] // J. Phys. Chem. C. 2021. Vol. 125, № 32. P. 17870-17880.



## Взаимодействие интеркалированных соединений графит- $MCl_x$ ( $M = Fe, Co, Ni$ ) с аммиаком и его производными

*Муравьёв А.Д.*

*Аспирант, 3 год обучения*

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

*E-mail: [alex.mur97@mail.ru](mailto:alex.mur97@mail.ru)*

Хорошо известно, что безводные хлориды металлов триады железа способны образовывать катионные комплексные соединения различной геометрии, в которых лигандами могут быть вещества разнообразной природы и дентантности. Так, например, хлорид железа (III) склонен к комплексообразованию с O-донорными лигандами (диметилсульфоксидом, диметилформамидом, некоторыми фосфиноксидами, краун-эфирами и др.) и N-донорными лигандами (аминами, производными пиридина, пиразола и др.) [1]. В связи с этим было сделано предположение о том, что в ходе взаимодействия ИСГ- $MCl_x$  с теми или иными соединениями комплекс с хлоридом будет образовываться непосредственно в межплоскостном пространстве графита. Однако, судя по имеющимся в литературе данным, далеко не все вещества, способные образовывать комплексные соединения с исследуемыми хлоридами способны связываться с ними же внутри графитовой матрицы. Так, в работе [2] была предпринята попытка осуществления взаимодействия ИСГ- $FeCl_3$  с тетрагидрофураном, который в обычных условиях легко образует комплексы состава  $FeCl_3(THF)_2$  или  $FeCl_3(THF)$ , однако, свидетельств образования комплекса с интеркалированным  $FeCl_3$  получено не было, что связано, по-видимому, с кинетическими трудностями. Кроме того, не должно происходить разложения интеркалированного соединения, как это происходит, например, при его обработке водой [3].

В ходе работы безградиентным газофазным методом были синтезированы ИСГ вторых ступеней с  $FeCl_3$ ,  $CoCl_2$  и  $NiCl_2$ . После подтверждения состава методом рентгенофазового анализа (РФА) порошки ИСГ выдерживались в среде жидкого аммиака или его производных при пониженной (на 10-15° меньшей, чем их  $T_{кип.}$ ) температуре в течение часа, после чего избыток восстановителя испаряли при комнатной температуре до прекращения потери массы веществом. Затем ИСГ- $MCl_x$ -восстановитель подвергали термоудару при 900 °С в инертной атмосфере, в результате чего образовывался терморасширенный графит (ТРГ), на поверхности которого, как было установлено с помощью сканирующего электронного микроскопа, распределены частицы металлической фазы. Качественный состав металлсодержащего ТРГ определяли с помощью РФА, а количественный по результатам термогравиметрии.

Установлено, что при обработке ИСГ- $FeCl_3$  на одну молекулу интеркалированного  $FeCl_3$  внедряется до 5 молекул аммиака, до 12 молекул метиламина, до 3-ех молекул этиламина. В графит с интеркалированным  $CoCl_2$  внедрение восстановителей идет несколько хуже, а в случае с  $NiCl_2$  не наблюдается вовсе, что связано, по-видимому, с большими размерами двухвалентных катионов этих солей.

### Литература

1. Cotton S.A. Iron (III) chloride and its coordination chemistry //Journal of Coordination Chemistry. – 2018. – Т. 71. – №. 21. – С. 3415-3443.
2. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Sorokina N.E. and Avdeev V.V. Interaction of  $FeCl_3$ -intercalated graphite with intercalants of different strengths //Inorganic Materials. – 2014. – Т. 50. – С. 29-34.
3. Хрестенко Р.В. Синтез и исследование химических свойств соединений внедрения в графит с хлоридом железа (III). Дипломная работа студента 5-го курса под рук. к.х.н. Сорокиной Н.Е. Москва, 2005.



**Бифазная керамика на основе высокотемпературных фаз  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{CaNaPO}_4$  для регенерации костной ткани****Мурашко А.М.<sup>1</sup>, Филиппов Я.Ю.<sup>2</sup>***Студент, 1 курс магистратуры*<sup>1</sup>*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*<sup>2</sup>*НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: [murashkoam@my.msu.ru](mailto:murashkoam@my.msu.ru)*

Наиболее перспективными материалами для остеопластики являются биорезорбируемые материалы, выполняющие несущую и направляющую функцию на начальных этапах эксплуатации и постепенно замещающиеся природной костной тканью. С целью повышения скорости резорбции в данной работе предлагается использовать керамику на основе высокотемпературных фаз  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (ТКФ) и  $\text{CaNaPO}_4$ . В организме человека поддерживается нейтральный pH 7.4, который согласно расчетам может быть получен для  $\text{Ca}_{(3-x)}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  с приближенным значением  $x = 0.273$ . Фазовая диаграмма данной системы в высокотемпературной области недостаточно изучена, в связи с чем необходимо провести ее уточнение для определения условий получения бифазной керамики с заданным соотношением  $(\text{Ca}+\text{Na})/\text{P}$ . Изготовление материала с оптимальной архитектурой с регулярной системой пор для реконструкции костной ткани неразрывно связано с применением аддитивных технологий. В работе будет рассмотрена возможность создания кальций-фосфатной керамики с использованием подходов стереолитографической печати. Таким образом, целью данной работы стала разработка материала имплантата со сложной архитектурой порового пространства на основе бифазной керамики высокотемпературных фаз  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{CaNaPO}_4$ .

Для уточнения квазибинарного разреза фазовой диаграммы системы  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{CaNaPO}_4$  в высокотемпературной области от 1000 до 1400 °С были изготовлены порошки ТКФ и ренанита методом твердофазных реакций. ТКФ был получен результате помолы прекурсоров пирофосфата и карбоната кальция с последующей термообработкой при температуре 950 °С. Ренанит был изготовлен с использованием смеси ТКФ и карбоната натрия путем её термообработки при 900 °С. Для изучения фазовой диаграммы было решено использовать смесь ТКФ и «А»  $\text{Ca}_5\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4$  с целью уменьшения влияния диффузионных процессов на достижение равновесия при термообработке. Перед получением фазы «А» путем термообработки смеси ТКФ и ренанита была определена область ее термической устойчивости, в результате чего была выбрана оптимальная температура для ее получения (1200 °С). Далее были изготовлены смеси на основе ТКФ и фазы «А» с шагом в 10 моль. % (11 составов), которые подвергались термообработке при температурах 1000 – 1400 °С с медленным охлаждением и закалкой.

По данным РФА была установлена область существования смеси □–ТКФ и «А» фазы после термообработки с закалкой, которая лежит в диапазоне 50 – 70 мол. % «А» при температурах 1150 – 1400 °С, при этом состав со значением  $x = 0.273$  попадает в данную область. В связи с этим было принято решение получать керамику путем закалки при температурах 1200 и 1250 °С. В результате такой термообработки в полученных образцах отсутствуют видимые трещины, а также наблюдается небольшое количество закрытых пор.

Стереолитографическая печать проводилась для составов на основе □–ТКФ. Содержание порошка в конечной смеси составило 40 об. %. С помощью уравнения Джейкобса проводили аппроксимацию зависимости глубины полимеризации от дозы облучения, что необходимо для определения дозы облучения для затвердевания слоя определенной толщины. В результате 3D печати наблюдается расслоение полученных структур, что указывает на неоптимальный режим печати и требует дальнейшего исследования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23–79–10103.*



**Адсорбция паров воды на 1,3,5-бензолтрикарбоксилатах кобальта, никеля и меди****Муштаков А.Г., Маркова Е.Б., Мкртчян А.А., Тимофеева С.Р.**

Аспирант 2 год обучения, кафедра физической и коллоидной химии

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: [tevtonec1@gmail.com](mailto:tevtonec1@gmail.com)

Металл-органические полимеры, они же металлоорганические каркасные соединения (Metal-Organic Frameworks – MOFs) – многообещающий гигантский класс соединений, нашедших применение в адсорбции газов, катализе, доставке лекарственных препаратов и др. Известно, что MOF-199 ( $[\text{Cu}_3\text{BTC}_2 \times 3\text{H}_2\text{O}]$ , BTC =  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO}^-)_3$ ) при удалении молекул воды меняет свой цвет с голубого на темно-синий и наоборот [1]. Тоже было обнаружено и для  $[\text{Co}_3\text{BTC}_2 \times 12\text{H}_2\text{O}]$  и  $[\text{Ni}_3\text{BTC}_2 \times 12\text{H}_2\text{O}]$  [2]. Цель этой работы – адсорбция паров воды на обезвоженных 1,3,5-бензолтрикарбоксилатах кобальта (II), никеля (II) и меди (II).

1,3,5-бензолтрикарбоксилаты (далее тримезаты) кобальта (CoBTC), никеля (NiBTC) были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопией. Адсорбцию паров воды проводили *in situ* на вакуумной весовой установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена чувствительностью 10 мкг 293 К. Изотермы адсорбции паров воды на образцах CoBTC, NiBTC и CuBTC, а также величины первичных активных центров (ПАЦ) приведены на рисунке 1.

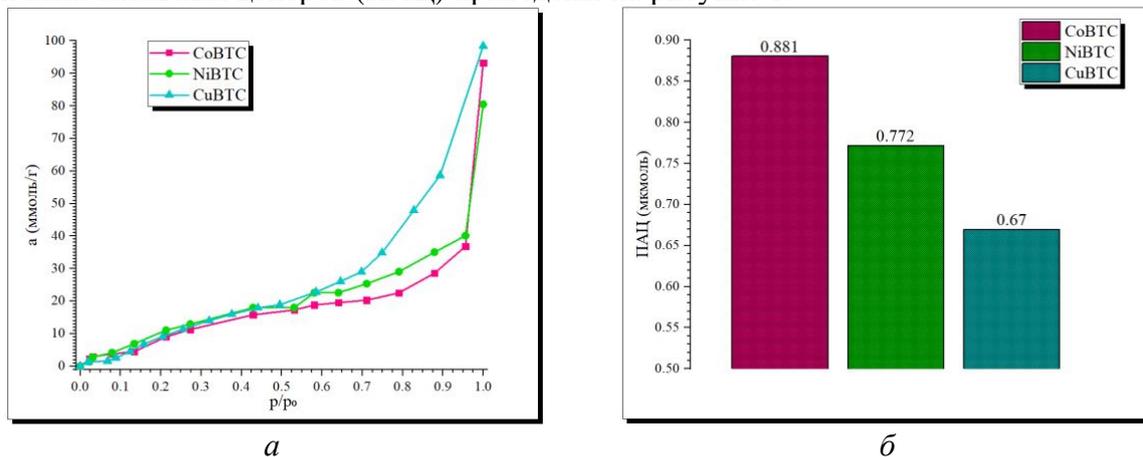


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды (а) и количество ПАЦ (б) образцов CoBTC, NiBTC и CuBTC.

CuBTC проявил лучшую адсорбционную способность по отношению к парам воды за счет больших пустот в каркасе, по сравнению с CoBTC и NiBTC. Однако большее количество ПАЦ наблюдалось у CoBTC (0.881 мкмоль). Разница в локальном окружении ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  между  $\text{Cu}^{2+}$  позволяет объяснить минимальное число ПАЦ для CuBTC (0.67 мкмоль) из представленных. Ион кобальта (II) обладает более сильными кислотными свойствами по Льюису, чем ион никеля (II), следовательно - CoBTC имеет большее сродство с парами воды.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения от 01.09.21 №075-15-2021-689.

**Литература**

1. Neufeld M. J., Harding J. L., Reynolds M. M. Immobilization of metal-organic framework copper (II) benzene-1, 3, 5-tricarboxylate (CuBTC) onto cotton fabric as a nitric oxide release catalyst //ACS applied materials & interfaces. – 2015. – Vol. 7. – №. 48. – P. 26742-26750.
2. Yaghi O. M., Li H., Groy T. L. Construction of porous solids from hydrogen-bonded metal complexes of 1, 3, 5-benzenetricarboxylic acid //Journal of the American Chemical Society. – 1996. – Vol. 118. – №. 38. – P. 9096-9101.





## Модификация композиций на основе натурального латекса порошками гексагонального нитрида бора и серебра

*Неустроева О.С., Петрова Н.Н.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Северо-Восточный федеральный университет имени М.К.Аммосова,  
химический факультет, Якутск, Россия*

*E-mail: [oneustroeva38@gmail.com](mailto:oneustroeva38@gmail.com)*

Сегодня наблюдается растущий интерес к новым, высокоэффективным материалам, предназначенным для использования в медицинских целях. Например, натуральный латекс активно используется в медицине, в частности, для производства медицинских перчаток и катетеров, а также в виде оболочек различного назначения. Повысить безопасность применения, придать новые свойства материалу можно с помощью антибактериальных покрытий, нанесенных на поверхность изделия, при этом создается пленка, которая ограничивает или предотвращает рост и размножение бактерий. Так, в работах [1, 2] исследовались покрытия из нитрида бора и оксида титана, обладающие высокой антибактериальной активностью против бактерий, включая *S. Aureus*, *E. coli* K-26, и *Neurospora crassa*. Эти покрытия показали свою эффективность в борьбе с бактериями и могут быть использованы как альтернатива более дорогим и сложным методам антибактериальной защиты. В данной работе проводилась объемная модификация материалов на основе латекса «Ревультекс» гексагональным нитридом бора (ТУ 20.13.64001-31847486-2018) и порошком серебра марки ПС-1 (ТУ 1752-001-59839838-2003). Целью исследования является изучение влияния добавок нитрида бора и серебра разной степени дисперсности на структуру и физико-механические свойства латексных пленок.

Объектами исследования являются композиции на основе натурального латекса. На начальных стадиях опробованы два вида латекса марок – «Ревультекс» и «Квалитекс». При приготовлении композиций на основе «Квалитекса» рецептура составлялась самостоятельно, порошкообразные наполнители вводили в латекс через суспензии. Были отработаны две технологии изготовления латексных пленок: метод простого высушивания и метод ионного отложения. Как и предполагалось, латекс марки «Ревультекс» оказался более технологичным и был выбран для дальнейших работ. Данный латекс является предвулканизованным латексом, не требует введения ингредиентов за счет наличия в составе вулканизирующего и других необходимых агентов, нужна только стадия вулканизации. В ряде экспериментов модификаторы предварительно были активированы в планетарной мельнице АГО-2.

В ходе работы были исследованы размеры частиц и дзета-потенциалы латексных смесей с наполнителями с помощью анализатора размеров частиц Zetasizer Nano ZS Malvern, ИК-спектры пленок снимали на ИК-спектрометре i-Red 7800u-L, а физико-механические свойства пленок изучали с помощью разрывной машины Autograph AGS-J (Shimadzu, Japan). Было выявлено, что латексные смеси, содержащие наполнители, достаточно устойчивы, а упруго-прочностные свойства пленок из них не уступают исходным латексным пленкам. Показан положительный эффект предварительной активации порошков в планетарной мельнице, повышение степени дисперсности модификатора приводит к повышению прочности пленок. На следующих этапах будет исследована антибактериальная активность пленок.

### Литература

1. Kristina Y. Gudz. Nanostructured hexagonal BN coating-supported silver and iron oxide nanoparticles and related bactericidal and fungicidal activities // *Applied Surface Science*. 2022. Vol. 603, P. 154418.
2. Kristina Y. Gudz. Pristine and Antibiotic-Loaded Nanosheets/Nanoneedles-Based Boron Nitride Films as a Promising Platform to Suppress Bacterial and Fungal Infections // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. Vol. 12, No. 38, P. 42485–42498.



## Лазерно-индуцированная металлизация гибких полимеров в среде глубоких эвтектических растворителей

Нинаян Р.Г., Левшакова А.С., Хайрулина Е.М., Маньшина А.А.

Студент, 3 курс бакалавриата

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

E-mail: [st098468@student.spbu.ru](mailto:st098468@student.spbu.ru)

Развитие науки во многом зависит от создания инновационных технологий металлизации различных типов диэлектрических и полупроводниковых поверхностей, поскольку это необходимо для производства печатных плат, создания гибкой электроники и др. Наиболее распространённым способом металлизации является литография, однако данный метод является многоэтапным и неэкологичным.[1] Поэтому внимание исследователей привлекает разработка более простых и одноэтапных методов металлизации, одним из которых является лазерно-индуцированное осаждение металлов из раствора (LCLD).

Этот метод обладает рядом преимуществ: экологичностью, высокой пространственной локализацией, однако скорость осаждения из водных или спиртовых растворов, обычно использующихся в данном методе, составляет всего лишь около 0,01 мм в секунду. Для решения этой проблемы в недавних исследованиях нашей научной группы было предложено использовать в качестве среды для осаждения глубокие эвтектические растворители (ГЭР), которые, как было показано, ускоряют процесс лазерного осаждения более чем на два порядка.[2]

В наших предыдущих работах была показана возможность металлизации стекла с помощью описанного метода. Данная работа посвящена созданию гибких медных электродов на поверхности полиимида (рис. 1). В работе изучены процессы формирования металлических структур из среды ГЭР на полимерных подложках, а также исследовано влияние различных физико-химических параметров на процесс лазерно-индуцированного осаждения.

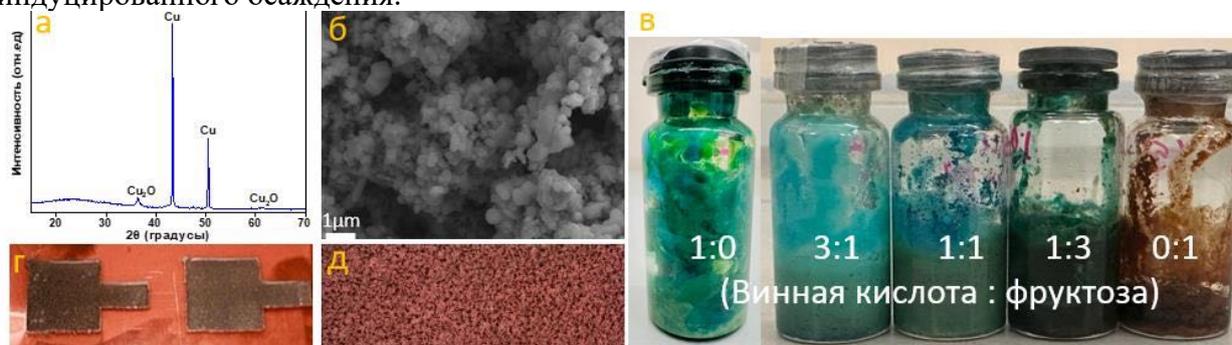


Рис.1. а) Рентгенограммы медных структур на полиимиде, б) сэм-изображение электрода, в) фотографии растворов ГЭР для лазерного осаждения, г) фотографии синтезированных электродов, д) оптическое изображение электрода

*Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 23-73-00117. Автор благодарит ресурсные центры СПбГУ «Нанотехнологии» и «Рентгенодифракционные методы исследования».*

### Литература

1. 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. 2019. Vol. 9, № 7. P. 3046.
2. Shishov A. et al. High rate laser deposition of conductive copper microstructures from deep eutectic solvents // Chemical Communications. 2019. Vol. 55, № 65. P. 9626–9628.



## Влияние состава среды на эффективность извлечения гидроксидов тяжелых металлов из сточных вод методом электрофлотации

Ньвин Ч.М., Бродский В.А.

Аспирант

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

факультет ТНВиВМ, Москва, Россия

E-mail: [mrx12693@gmail.com](mailto:mrx12693@gmail.com)

Целью данной работы является утилизация жидких промышленных отходов, особенно содержащих токсичные ионы тяжелых и цветных металлов.

Исследования проводились на модельных растворах, содержащих ионы железа, никеля, цинка, кобальта и меди, и при заданной концентрации ионов металлов  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  33,33 мг/л ( $\Sigma Me$  - 100 мг/л) в смесь последовательно добавляли  $Na_2SO_4 + NaCl$  и добавляли  $NaNO_3$ . используется в качестве электролита для создания постоянной ионной силы при концентрации 1 г/л, 10 г/л, 50 г/л, 100 г/л и 200 г/л  $Na_2SO_4 + NaCl$  и 1 г/л и 100 г/л  $NaNO_3$ .

Модельную очистку сточных вод проводили методом электрофлотации с использованием лабораторной установки, состоящей из источника постоянного электрического тока НУ 1803D, проточного электрофлотатора объемом 500 мл с площадью поперечного сечения 10 см<sup>2</sup> и высотой 80 см с нерастворимым анодом  $PbO_2/Ti$  (диоксид свинца) и катодом, изготовленным из нержавеющей стали 12X18H10T в соответствии с хорошо известным способом [1].

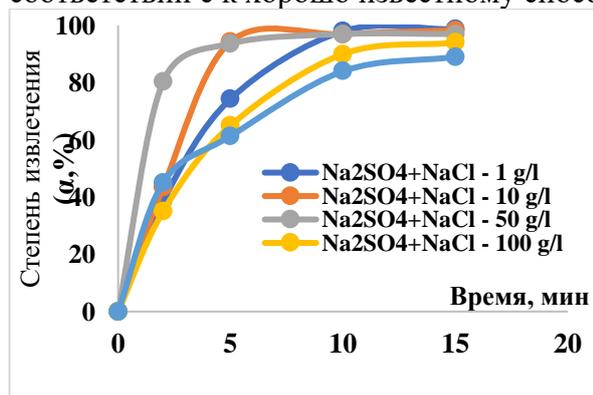


Рис. 1. Влияние природы электролита на электрофлотационное извлечение труднорастворимых гидроксидов тяжелых и цветных металлов

t, мин	Степень извлечения ( $\alpha, \%$ )		
	$I_v = 0,4$ А/л		
	Cu	Ni	Zn
2	48	41	62
5	94	92	63
10	97	97	93
15	98	98	98
Фильтрация	99	99	99

$NaNO_3 = 1$  г/л;  $C_{\Sigma исх} = 100$  мг/л;  
 $[C_{M1}:C_{M2}:C_{M3}] = 1:1:1$ ; pH = 10,0

Таблица 1. Степень извлечения малорастворимых соединений металлов в системе Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) при наличии фонового электролита  $NaNO_3$  - 100 г/л

Установлено, что степень извлечения ионов тяжелых металлов с помощью электрофлотации достигает 89-99%, а дополнительный процесс фильтрации может сделать процесс электрофлотации более эффективным, а степень извлечения достигает 99,99%.

### Литература

1. Мешалкин В.П., Колесников А.В., Коваленко В.С., Гайдуков Е.Н.(2016) Экспериментальные исследования эффективности процесса электрофлотации для извлечения труднорастворимых соединений лантана из водных растворов. Доклады Академии наук 467: 185.



## Особенности технологии получения гидроизоляционных эластомеров

Овчаренко С.Р., Москалев А.С., Карманова О.В.

Студент, 1 курс магистратура

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.

В качестве полимерной основы композитов использовали регенерат на основе бутилкаучука БК-1675, обработанный ионизирующим излучением – ускоренными электронами дозой 50 кГр. В качестве водопоглощающей добавки использовали: бентонит производства АО «Журавский охровый завод» (Воронежская область) и Азбентонит (Азербайджан); полиакриламид Полифлок. Блок-схема основных этапов производства водонабухающих эластомерных материалов представлена на рисунке 1.

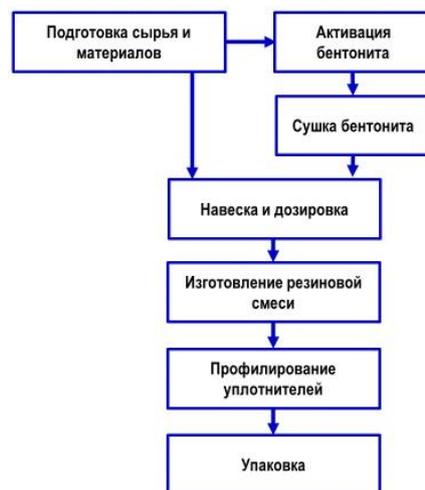


Рис. 1. Блок-схема основных этапов производства ВЭМ

Активацию бентонита осуществляли «сухим» способом, путём механического перемешивания  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с бентонитом и последующей вылежкой в течение 24 ч. Активация в этом случае происходит за счёт остаточной влажности бентонита.

Высокая исходная влажность бентонита может являться одной из основных причин сниженной степени набухания эластомерных композиций, а также возникновения пузырей на поверхности резиновых смесей при их смешении, что затрудняет дальнейшее получение монолитного профиля. Для интенсификации удаления поверхностной и внутренней влаги процесс сушки осуществляли в 2 этапа: в течение 18 ч при 50 °С, затем в течение 2 ч при 120 °С. В результате содержание влаги составило не более 2 %.

Таким образом, при разработке технологии получения бентонитовых уплотнителей необходимо предусматривать предварительную сушку бентонита, а также осуществлять контроль влажности используемых компонентов.

### Литература

1. Карманова О.В., Москалев А.С., Шутилин Ю.Ф., Власова Л.А. Эластомерные невулканизованные гидроизоляционные материалы строительного назначения // Вестник ВГУИТ. 2016. № 4. С. 228-232.



**Полимерные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с добавлением слоистых силикатов**  
**Оконешникова А.В., Данилова С.Н.**

*Студент, 4 курса специалитета*

*Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова, Якутск, Россия*

*E-mail: [anasema2003@mail.ru](mailto:anasema2003@mail.ru)*

В связи с экстремальными климатическими условиями в Арктических регионах Российской Федерации, необходимо провести исследования по разработке материалов, способных выдерживать низкие температуры и высокий уровень износа. Один из перспективных материалов для этой цели – сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), обладающий высокой механической прочностью и устойчивостью к абразивному износу[1]. Однако СВМПЭ имеет низкие значения модуля упругости и подверженность к трибоокислению, поэтому полимерную матрицу модифицируют добавлением наполнителей. Одним из таких наполнителей выступают слоистые силикаты, так монтмориллонит является одним из наиболее часто используемых силикатов для модификации полимерных матриц[2].

Целью данной работы является выявление зависимости влияния слоистого силиката на полимерные матрицы, имеющие разные молекулярные массы.

В данной работе были исследованы марки СВМПЭ производства: Celanese Corporation – GUR-4022 с мол. массой  $5.0 \cdot 10^6$  г/моль, GUR-4150 с мол. массой  $8.7 \cdot 10^6$  г/моль; ООО «Тинол» (Институт катализа СО РАН) – п.И510Н с мол. массой  $4.8 \cdot 10^6$  г/моль, п.517 с мол. массой  $5.0 \cdot 10^6$  г/моль. В качестве наполнителя был выбран органомодифицированный монтмориллонит (оММТ) марки 1P3 («МЕТАКЛЭЙ», Россия), обработанный резорцинолом бис(дифенилфосфат) (RDP) и четвертичными солями аммония (ПАВ) смешанного типа:  $[R_1N^+(CH_3)_3]Cl^-$  и  $[R_1R_2N^+(CH_3)_2]Cl^-$ , где  $R_1$  и  $R_2$  – жирные алифатические радикалы с количеством атомов углерода 14-16. Образцы ПКМ получены методом стандартной технологии переработки СВМПЭ – методом горячего прессования при температуре 175 °С и давлении 10 МПа[3]. Микроструктуру низкотемпературных сколов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-7800F. Физико-механические испытания проводили на разрывной машине Autograph AGS-J. Трибологические свойства исследованы на трибометре CETR UMT-3.

Введение оММТ в полимерные матрицы приводит к формированию мелких сферолитов радиального типа, размеры которых уменьшаются с увеличением содержания наполнителя. Показано, что СВМПЭ марки 4022, наполненный 0,5 мас.% оММТ, отличается увеличением предела прочности при растяжении на 34 %. При модификации 0,5 мас.% органомодифицированным ММТ в СВМПЭ марок 4150 и 517 отмечено уменьшение значения линейного износа в 6,5 раз, что объясняется формирования вторичной структуры на поверхности трения композита, тем самым облегчаются процессы скольжения при трении. Таким образом, установлено, что при меньших концентрациях слоистого силиката наблюдается значительное улучшение прочностных и трибологических свойств композиционных материалов.

#### Литература

1. Галибеев, С.С. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы / С.С. Галибеев, Р.З. Хайруллин, В.П. Архиреев // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – №. 2. – С. 50-55.
2. Чвалун С.Н. Полимер-силикатные нанокompозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией [Текст] / Чвалун С.Н., Новокшонова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. // Российский химический журнал. 2008. Т. 52, №. 5. С. – 52-57.
3. Дорофеев, Ю.Г. Технологии горячего прессования и деформирования порошковых заготовок / Ю.Г. Дорофеев, В.Ю. Дорофеев // 50 лет порошковой металлургии Беларуси: История, достижения, перспективы. – 2010. – С. 85.



## Модификация быстротверждаемого фталонитрильного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе

Орлов Е.Д.<sup>1</sup>, Морозов О.С.<sup>2</sup>, Терехов В.Е.<sup>2</sup>

студент 2 курса 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: [orlovegor1712@yandex.ru](mailto:orlovegor1712@yandex.ru)

В современной промышленности повышение прочностных свойств конструкционных материалов и снижение массы конструкции являются важнейшими направлениями развития отрасли, в связи с этим всё большее применения находят полимерные композиционные материалы (ПКМ). Из-за возросшего спроса на электромобили, увеличивается потребность в высокотемпературных ПКМ с коротким циклом формования для изготовления корпусов аккумуляторов и электродвигателей.

Наиболее перспективными на сегодняшний день являются ПКМ на основе фталонитрильных связующих, так как сейчас они являются одними из наиболее прочных и термостойких ( $T_{ст} > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{5\%} > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) среди термореактивных. Полный цикл формования подобных ПКМ составляет обычно 24-48 часов. В рамках предыдущих исследований было показано, что использование связующих на основе новолачной смолы, модифицированной фталонитрилом (ПНН) (рис. 1), сокращает полный цикл формования до 3,5 часов [1]. Однако, материал характеризуется невысокими механическими свойствами, пониженной термоокислительной стабильностью (ТОС) из-за образования микротрещин и пор вследствие создания композита растворным способом. Решением будет переход к сухим методам изготовления ПКМ методом горячего прессования или автоклавного формования, введение наполнителей в связующее или химическая модификация структуры полимера.

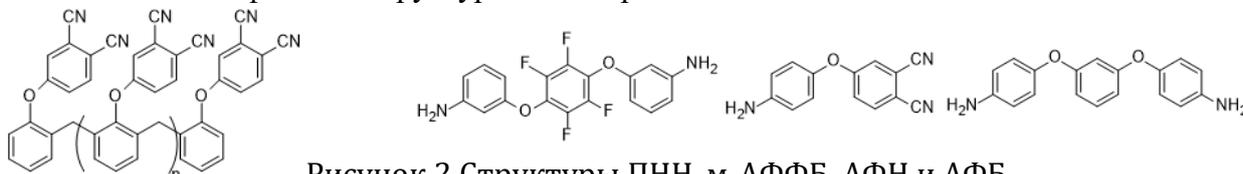


Рисунок 2 Структуры ПНН, м-АФФБ, АФН и АФБ

Введение 2,5 масс. % молотого волокна в качестве наполнителя не привело к значительному улучшению механических свойств ПКМ со следующими отвердителями: 4-аминофеноксифталонитрил (АФН, 25 масс. %) и 4,4'-((1,3-финелин)бис(окси))дианилин (АФБ, 31 масс. %). Предел прочности при межслоевом сдвиге практически не изменился по сравнению с ненаполненными молотым волокном композитами и остался на уровне 20-30 МПа. Чтобы улучшить ТОС использовали фторсодержащий отвердитель – 3,3'-((перфтор-1,4-фенилен)бис(окси))дианилин (м-АФФБ, 31 масс. %) в сравнении с нефторированным структурным аналогом АФБ. ПКМ изготавливали двумя методами: горячим прессованием и автоклавным формованием с предварительной стадией подформовки в печи.

В результате работы изучены механические свойства (предел прочности при межслоевом сдвиге) и термоокислительная стабильность ПКМ в зависимости от типа отвердителя и метода изготовления. ТОС изучали с помощью изотермического термоокислительного старения в течении 400 часов при 300°C, фиксируя остаточные механические свойства и потери массы.

Исследование выполнено в рамках гос. задания № АААА-А21-121011590086-0.

### Литература

1. Poliakova D.I. et al. Fast curing phthalonitrile modified novolac resin: Synthesis, curing study and preparation of carbon and glass fibric composites // React Funct Polym. 2022. Vol. 181. p. 105450



## Получение высоконаполненных эластомерных композитов с использованием смеси карбоксилатов цинка

*Острохижко Е.А., Голякевич А.А., Карманова О.В.*

*Студент, 4 курс*

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
факультет экологии и химической технологии, Воронеж, Россия*

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

В современных условиях в резинотехнической отрасли наблюдается устойчивая тенденция к расширению ассортимента компонентов вулканизирующей группы, технологических добавок, улучшающих переработку высоконаполненных эластомерных композиций, модификаторов. К тому же отмечается повышение экологических требований к производимой продукции. В этой связи особую важность приобретают исследования по возможности снижения содержания в рецептурах резиновых смесей компонентов нефтяного происхождения.

В отечественной резиновой промышленности для улучшения перерабатываемости резиновых смесей используют в основном жидкие и термопластичные пластификаторы, в основном, нефтяного происхождения. Однако, оказывая положительное действие на технологические свойства смесей, они в ряде случаев отрицательно влияют на эксплуатационные характеристики резин. Этих недостатков лишены технологически активные добавки (ТАД), которые позволяют направленно регулировать технологические свойства резиновых смесей [1]. Основное воздействие ТАД оказывают на внутри- и межмолекулярное взаимодействие в каучуке. В результате улучшается весь комплекс реологических свойств резиновых смесей. Это приводит к снижению деструкции эластомера в процессе переработки, позволяет снизить температуру переработки при высоких скоростях (вследствие уменьшения количества тепла, выделяющегося в результате механической работы), улучшить возможности совмещения эластомера с другими ингредиентами (диспергируемость) и получать изделия с минимумом дефектов [2]. В настоящее время в рецептурах высоконаполненных композиций для изделий ответственного назначения применяют ТАД иностранного производства.

Целью работы являлось получение высоконаполненных эластомерных композитов с использованием технологически активных добавок (ТАД), синтезированных на основе сырья отечественного производства, предназначенных для замены импортного аналога.

В рамках данной работы синтезированы ТАД в виде карбоксилатов цинка разного состава и изготовлены с их участием эластомерные композиты на основе трёх каучуков: изопренового (СКИ-3), бутадиенового (СКД) и бутадиен-стирольного (СКС-30АРК) каучуков. В состав резиновой смеси введены опытные ТАДы и в качестве образца сравнения коммерческий продукт Struktol A89 (ф. «Schill+Seilacher Struktol GmbH», Германия). Получены 6 серий образцов: 5 опытных (разное содержание оксида цинка при синтезе) и один эталон. Исследованы физико-механические показатели полученных эластомерных материалов, вязкость по Муни, твёрдость по Шору, пластичность, эластичность по отскоку, а также оценены упруго-гистерезисные свойства вулканизатов.

Установлено, что при максимальной в наших экспериментах дозировке оксида цинка улучшаются физико-механические показатели резин, а технологические свойства лучше при его пониженных дозировках. На основе комплексного анализа данных определен состав ТАД, применение которой позволит заменить импортный аналог.

### Литература

1. Попова Л.В., Карманова О.В., Ревин П.С., Тарасевич Т.В. Нетрадиционные методы утилизации побочных продуктов масложировой промышленности // Экология производства. 2012. № 12. С. 42-45.
2. Шутилин Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. Воронеж: ВГТА, 2003. – 871 с.



## Разработка нефуллереновых акцепторных материалов для органических солнечных батарей

Папковская Е.Д., Дядищев И.В., Калиниченко А.К., Маннанов А.Л.,  
Луносов Ю.Н.

Аспирант 3 года обучения

Институт Синтетических Полимерных Материалов имени Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, Россия

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

В настоящее время эффективность преобразования энергии (КПД) органических солнечных батарей (ОСБ) достигла 19% [1,2] для устройств на основе аннелированных нефуллереновых акцепторных материалов (НФА) [3] - сложных полиароматические соединения донорно-акцепторного типа с плоской и жесткой химической структурой, и 17% [4] - для простых плоских НФА неаннелированного строения с объемными заместителями в структуре. Несмотря на достигнутые успехи, для коммерциализации ОСБ на основе аннелированных НФА наиболее острой проблемой является трудоемкость и многостадийность их синтеза, что делает эти материалы очень дорогостоящими. В то время, как для реализации неаннелированных НФА остаются нерешенными вопросы стабильности, комплементарности донорных материалов для них и взаимосвязи структуры-свойства-производительности устройства. Поэтому исследования в этой области являются важными и актуальными.

В данной работе разработан и осуществлен синтез пяти новых потенциальных НФА. Структуры и чистота соединений доказаны комплексом физико-химических методов анализа. Соединения обладают хорошей растворимостью во многих органических растворителях, достаточно высокой термической стабильностью, эффективным поглощением солнечного света в красном и ближнем ИК диапазонах как в растворах, так и в тонких пленках, имеют подходящие энергии уровней НСМО и ВЗМО для использования в качестве акцепторных материалов. Первые результаты тестирования показали КПД более 10% в прототипах ОСБ для новых НФА.

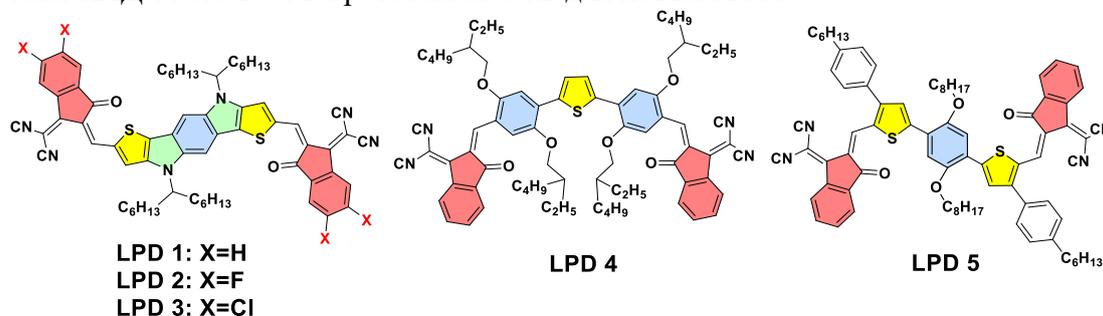


Рис. 1. Химические структуры новых нефуллереновых акцепторных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-73-10198-П).

### Литература

1. Cui, Y., Xu, Y., et al. Single-Junction Organic Photovoltaic Cell with 19% Efficiency // Adv. Mater. 2021. Vol. 33. 2102420.
2. 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. Vol. 10. 17122-17131.
3. Papkovskaya, E.D., Wan, J., et al. Improving the efficiency of organic solar cells via molecular engineering of simple fused non-fullerene acceptors// Energies. 2023. Vol. 16. 3443.
4. Li, D., Zhang, H., Cui, X., et al. Halogenated nonfused ring electron acceptor for organic solar cells with a record efficiency of over 17% // Adv. Mater. 2024. Vol. 36. 2310362.



**Полифункциональные свойства твёрдого раствора сложного ванадата-ниобата  
кальция-висмута-европия**

**Пенкина Я.Д., Галлямов Э.М., Титков В.В.**

*Студент, 1 курс специалитета*

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

*E-mail: [yana.penkina.06@bk.ru](mailto:yana.penkina.06@bk.ru)*

Соединениям со структурой минерала витлокита посвящены работы по изучению люминесцентных, нелинейно-оптических, сегнетоэлектрических и ион-проводящих свойств [1]. Материалы на основе витлокитоподобных соединений используются в разных областях, например, при изготовлении светодиодов, материалов для нейтрализации радиоактивных отходов, а также в медицине в качестве филлеров костной ткани. Наиболее известными соединениями структуры витлокита являются фосфаты кальция, которые уже достаточно хорошо изучены [2].

Ранее было установлено, что введение в структуру витлокита катионов  $\text{Bi}^{3+}$ , а также замещение анионов  $[\text{VO}_4]^{3-}$  на  $[\text{NbO}_4]^{3-}$  приводит к увеличению значения сигнала ГВГ, а также увеличению интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ .

В работе впервые синтезирован твёрдый раствор  $\text{Ca}_9\text{Bi}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{NbO}_4)_x$  с витлокитной структурой, в котором одновременно содержатся  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $[\text{NbO}_4]^{3-}$ . Для всех полученных составов измерены значения сигналов ГВГ, изучены люминесцентные свойства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 24-13-00148 и в рамках государственного задания "Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности" № АААА-А21-121011590086-0.*

**Литература**

1. Петрова Д.А. Сегнетоэлектрики-витлокиты с высокой оптической нелинейностью: дис. на соискание учёной степени канд. химич. наук: 02.00.01. (02.00.21) - Моск. гос. Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 2017 – 152 с.
2. Жуковская Е.С. Люминесцентные и диэлектрические свойства двойных и тройных фосфатов с витлокитоподобной структурой: дис. на соискание учёной степени канд. химич. наук: 02.00.01. (02.00.21) - Моск. гос. Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 2019 – 146 с.





## Поиск деблокирующих реагентов, альтернативных пиперидину, для твердофазного синтеза пептидов

*Петропавловская М.В.<sup>1,2</sup>, Палькеева М.Е.<sup>2</sup>, Молокоедов А.С.<sup>2</sup>, Авдеев Д.В.<sup>2</sup>,  
Овчинников М.В.<sup>2</sup>, Сидорова М.В.<sup>2</sup>*

*Студентка, 1 курс магистратуры*

*<sup>1</sup>Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского, факультет пищевых технологий и биоинженерии, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Национальный медицинский исследовательский центр кардиологии имени академика Е.И. Чазова Минздрава России, Москва, Россия*

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

В настоящее время для синтеза пептидов большую популярность получил твердофазный синтез (ТФС) с использованием Fmoc-методологии [1]. Этот подход обладает рядом преимуществ: скоростью, простотой выделения промежуточных продуктов путем промывок и фильтрования и возможностью автоматизации процесса [2]. Стадия отщепления Fmoc-защиты во время ТФС имеет особое значение, так как от нее в высокой степени зависит качество получаемых продуктов.

Доступность пиперидина, широко применяемого для деблокирования  $\alpha$ -аминогрупп в твердофазном синтезе пептидов с использованием Fmoc-методологии, в настоящее время существенно ограничена, т.к. этот реагент имеет статус контролируемого вещества. Поэтому поиск доступных реагентов для удаления Fmoc-защиты, альтернативных пиперидину, представляется актуальным. В работе проведена сравнительная оценка пригодности трех деблокирующих реагентов на основе вторичных аминов: 4-метилпиперидина, пирролидина и пиперазина для твердофазного синтеза пептидов различной структуры – аналога нейрогипофизарного гормона окситоцина атозибана, агониста рецептора апелина (APJ) – метилина и фрагмента 11-19 аминокислотной последовательности регуляторной легкой цепи миозина.

При выборе реагента для отщепления Fmoc-защиты необходимо учитывать несколько аспектов: его физико-химические свойства, основность (pKa) и полярность, концентрацию и время реакции, токсичность и возможность утилизации остатков и, наконец, доступность реагентов [3].

Синтез выбранных пептидов проводился с использованием для отщепления Fmoc-защиты каждого из трех деблокирующих реагентов: растворов 5 % 4-MePip/2 % DBU/DMF, 20 % Pyr/DMF, 5 % PZ/2 % DBU/DMF. Для создания амидных связей в ручном варианте ТФС применяли карбодиимдный метод (DIC/HOBt) [1], при ТФС в автоматическом режиме использовали метод урониевых солей (TBTU/NMM) [1].

Эффективность изучаемых деблокирующих реагентов мы оценивали двояко: по спектрофотометрическим профилям отщепления Fmoc-группы в случае автоматического ТФС метилина и MLC 11-19 и с помощью аналитической ВЭЖХ неочищенных целевых соединений.

На примере синтеза выбранных пептидов показано, что 4-метилпиперидин, пирролидин и пиперазин можно использовать взаимозаменяемо с пиперидином, так как в наших экспериментах смена деблокирующих реагентов в целом не повлияла на качество целевых продуктов.

### Литература

1. W.C. Chan, P.D. White (eds.), Fmoc Solid Phase Peptide Synthesis, Oxford University Press Inc., New York 2000, pp 9 – 37.
2. Pires, D. A. T., Bemquerer, M. P., & do Nascimento, C. J. Some Mechanistic Aspects on Fmoc Solid Phase Peptide Synthesis. Int. J. Peptide Res. Ther., 2013, V. 20(1), pp 53–69.
3. Carpino, L. A. (1987). The 9-fluorenylmethylloxycarbonyl family of base-sensitive amino-protecting groups. Accounts of Chemical Research, 1987, V. 20 (11), pp 401–407.





## Оценка замедления реакции кислотного состава на основе соляной кислоты с карбонатной породой при добавлении ПАВ

*Петрушенко Д.И., Мерзляков К.К.*

*Студент, 3 курс бакалавриата*

*Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина,  
факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*

*E-mail: daniil.petrushenko21@gmail.com*

Кислотная обработка (КО) скважины является одним из самых распространённых методов интенсификации нефтеотдачи. Этот метод заключается в обработке призабойной зоны пласта (ПЗП) кислотными составами (КС) на основе различных кислот с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ) для увеличения эффективности обработки. ПАВ замедляет реакцию кислоты с породой, для более глубокого проникновения кислоты в глубь пласта.

Цель исследования – оценить степень замедления реакции кислотного состава на основе соляной кислоты с карбонатной породой при добавлении различных ПАВ.

В данной работе использовался волюмометрический метод анализа. Для исследования были выбраны растворы соляной кислоты с концентрациями: 1 %, 5 %, 10 %, 15 % масс. К раствору добавляли ПАВ: Бетаин, «ГФД», «Нефтенол ВВД», ОС-20 в концентрациях: 0,01 %, 0,1 %, 1 %, 5 % масс. Образцы карбонатной породы известной массы помещались в колбу, после чего заливали кислотные составы и подсоединяли колбу через шланг к газовому счётчику. Опыт проводился 30 минут при комнатной температуре.

В волюмометрическом методе используют уравнение химической кинетики Авраами-Колмогорова-Ерофеева (1):

$$\alpha = 1 - e^{-ktn}, \quad (1)$$

где  $k$  – коэффициент, характеризующий константу скорости убыли массы образца при обработке растворами,  $\text{с}^{-1}$ ;  $n$  – коэффициент при временном параметре;  $t$  – время обработки,  $\text{с}$ .

Константу скорости ( $K$ ) убыли массы образцов рассчитывают с использованием поправки Саковича (2):

$$K = nk^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

В результате было исследовано, что при добавлении в кислотный состав ПАВ различных классов, замедление реакции происходит в разной степени. При добавлении неионогенного ПАВ (ОС-20) скорость реакции уменьшается незначительно, что связано с малой адсорбционной способностью неионогенного ПАВ на карбонатной породе, из-за того, что ПАВ не диссоциирует в растворе и отсутствуют электростатические силы притяжения между поверхностью породы и молекулой ПАВ. В случае же ионогенных ПАВ: катионные (Бетаин, «ГФД») проявляют больший замедляющий эффект, нежели анионный ПАВ – «Нефтенол ВВД». Это объясняется различным строением ПАВ и образующихся слоев на породе. Анионный ПАВ находится вблизи поверхности породы, оставаясь в диффузионном слое; катионный ПАВ способен переходить в адсорбционный слой, создавая более плотную упаковку молекул, затрудняющую проникновение ионов кислоты к породе.

*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. М. А. Силин, Л. А. Магадова, В. А. Цыганков, М. М. Мухин, Л. Ф. Давлетшина Кислотные обработки пластов и методики испытания кислотных составов. - Москва: ИЦ РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2011. - 119 с.





## Изучение самоорганизации амфифильных клинообразных молекул в пористых полимерных шаблонах

Плиева Д.С.<sup>1</sup>, Маряевская А.В.<sup>2</sup>, Анохин Д.В.<sup>2,3</sup>

Студент, 3 курс специалитета

<sup>1</sup>Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Химический факультет МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Москва, Россия

E-mail: [danaplieva099@gmail.com](mailto:danaplieva099@gmail.com)

Протонообменные мембраны (ПОМ) являются ключевым элементом в технологии топливных элементов и других электрохимических устройствах. Они играют важную роль в транспорте протонов и разделении молекул кислорода и воды. Коммерчески доступные ПОМ на основе полимера Nafion имеют ряд недостатков, таких как низкая производительность и стабильность при высоких уровнях влажности, высокая стоимость и невозможность вторичной переработки. В следствие этого существует острая потребность в разработке новых ПОМ с улучшенными характеристиками.

Мембраны на основе амфифильных клинообразных молекул могут стать потенциальной заменой ион- и протонпроводящим коммерческим мембранам, благодаря самоорганизации таких молекул таким образом, что образуются различные супрамолекулярные структуры, в частности гексагональная колончатая фаза. В центре колонны находится канал, образованный сульфогруппами, предназначенный для транспортировки ионов.

Объектом исследования в данной работе выступили клинообразные молекулы 2,3,4-трис(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты, а также натриевая и пиридиновая соли данной кислоты. Для обеспечения механической стабильности структур, основанных на использовании низкомолекулярных амфифильных клинообразных мезогенов, был применен метод пропитки полимерной пористой подложки на основе нанопористых сетчатых сополимеров N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля этими мезогенами. Микрофотографии, полученные методом СЭМ, указывают на влияние противоиона и термической истории образцов на конечную структуру.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-1117 от 30 июня 2022 г.)*





## Сравнение массообменных характеристик изотопного обмена между водородом и водой в мембранных контактных устройствах с мембранами Nafion 117 и Nafion 212

*Попов А.С., Кузьмин А.А., Чеботов А.Ю., Вораксо И.А.*

*Студент 5 курса специалитета*

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева*

*E-mail: [23popovartem@gmail.com](mailto:23popovartem@gmail.com)*

Перспективным методом разделения изотопов водорода является химический изотопный обмен между водой и водородом. Этот процесс традиционно проводится в насадочных колоннах с послойной или смешанной загрузкой гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки [1]. Пропускная способность таких контактных устройств ограничена в следствие контакта жидкой воды с гидрофобными зёрнами катализатора. В РХТУ им. Д.И. Менделеева ранее было разработано контактное устройство мембранного типа (КУМТ), в котором поток жидкой воды отделён от катализатора мембраной, проницаемой для воды и не проницаемой для газа [2]. При такой организации процесса удаётся значительно увеличить пропускную способность – линейная скорость парогазового потока в КУМТ может превышать 5.5 м/с, тогда как в насадочных колоннах не превышает 0.3 м/с [3].

В рамках работы проведено сравнение двух перфторированных сульфокатионитных мембран производства американской фирмы DuPont: Nafion 212 (толщиной 50,8 мкм) и Nafion 117 (183 мкм). В работе представлены результаты исследования проницаемости по воде обеих мембран в их исходной форме, а также после цикла «модификация-регенерация» [4]. Показано, что в исходной H<sup>+</sup>-форме проницаемость по воде более тонкой мембраны Nafion 212 примерно в 1.5-2 раза выше, чем Nafion 117. Также проведение двух циклов «модификация-регенерация» позволяет увеличить проницаемость мембран до 3-х раз.

В работе представлено исследование изотопного обмена между молекулярным водородом и жидкой водой в КУМТ с исследуемыми мембранами в режиме независимых потоков. Использование в мембранных контактных устройствах более проницаемых, по сравнению с отечественным аналогом МФ-4СК, по воде мембран Nafion 117 и Nafion 212 позволяет улучшить массообменные характеристики процесса. Однако, разница в эффективности изотопного обмена между водородом и водой при использовании американских мембран не значительна. Поэтому в КУМТ предпочтительнее использовать менее тонкую, но более прочную мембрану Nafion 117.

*Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030».*

### Литература

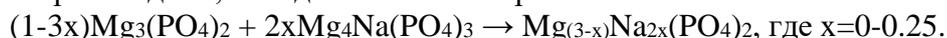
1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. // М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
2. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2 375 107. Рос. Федерация. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009.
3. Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Вораксо И.А., Розенкевич М.Б. Изотопный обмен между углекислым газом и водой в контактных устройствах с трубчатыми мембранами // Химическая промышленность сегодня. 2023. № 6. С.46-51.
4. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Третьякова С.Г. Влияние состояния мембраны на эффективность фазового изотопного обмена воды в мембранных контактных устройствах. // Перспективные материалы. 2011. №10. С. 258–262.



**Резорбция в модельной среде биокерамических материалов на основе фосфатов****магния****Преображенский И.И.<sup>1</sup>, Филиппов Я.Ю.<sup>1,2</sup>, Климашина Е.С.<sup>1,3</sup>, Путляев В.И.<sup>1,3</sup>***Аспирант 4 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, Научно-исследовательский институт механики, Москва, Россия*<sup>3</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [preo.ilya@yandex.ru](mailto:preo.ilya@yandex.ru)*

Одним из требований, которые предъявляют к биокерамическим материалам для регенерации костной ткани, является способность к резорбции в биологической среде организма с последующей заменой на натуральную костную ткань. Процесс резорбции протекает в кислой среде, создаваемой остеокластами, при значениях pH равных 4–6. Поскольку неорганической основой костной ткани является гидроксиапатит (ГАП,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), то активно ведут разработку биоматериалов на основе фосфатов кальция. Однако биокерамика на основе ГАП и фосфатов кальция характеризуется низкой скоростью растворения в среде организма, побуждая исследователей искать материалы с более высокой скоростью резорбции. В качестве кандидатов для создания таких материалов возможно рассматривать фосфаты магния. Таким образом, целью данной работы явилась разработка биокерамических материалов на основе  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  –  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  и исследование процесса резорбции керамики в модельной среде раствора лимонной кислоты.

Для получения керамических материалов готовили смеси на основе  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ . Для синтеза ортофосфата магния,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , использовали твердофазный метод, прекурсорами были оксид магния,  $\text{MgO}$ , и пирофосфат магния,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , взятые в стехиометрическом соотношении. Двойные фосфаты магния-натрия получали твердофазным методом по отработанной ранее методике. Двойной фосфат магния-натрия,  $\text{MgNaPO}_4$ , получали двухстадийным обжигом смеси пирофосфата магния,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , и карбоната натрия,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , при 900°C и 600°C с выдержкой в течение 10 часов. Для получения двойного ортофосфата магния-натрия,  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ , производили обжиг при температуре 1100°C в течение 10 часов смеси  $\text{MgNaPO}_4$  и  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . Керамику на основе смесей  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  получали при прессовании таблеток с диаметром 8 мм. Расчет смесей производили, исходя их стехиометрии:



Процесс резорбции исследовали на автотитраторе в режиме pH-статирования (pH=5) при добавлении лимонной кислотой к керамическим гранулам, предварительно спеченным при температуре 800°C.

Было также показано, что при контакте керамики на основе двойных фосфатов магния-натрия с водой наблюдаются значения pH, близкие к физиологическим (7.4). Полученные данные могут быть полезны при планировании медико-биологических экспериментов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00396, <https://rscf.ru/project/24-29-00396/>.*



**Разработка высокопроницаемых мембран на основе нового полифениленсульфона и его сополимеров для ультрафильтрационной очистки воды**

**Раева А.Ю.<sup>1</sup>, Матвеев Д.Н.<sup>1</sup>, Анохина Т.С.<sup>2</sup>, Жанситов А.А.<sup>1</sup>, Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>,  
Борисов И.Л.<sup>1</sup>**

*Аспирант, 1 год обучения*

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет,*

*Центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий, Нальчик, КБР, Россия*

<sup>2</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,  
Лаборатория «Полимерных мембран», Москва, Россия*

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

Вопрос очистки питьевой воды становится все более актуальным вследствие загрязнения пресных источников техногенными сбросами и отходами биогенного происхождения. Традиционные методы дезинфекции воды – обработка хлором, пастеризация, УФ-облучение, озонирование и др. – имеют ряд недостатков, в т.ч. образование побочных вредных продуктов и высокие энергетические затраты. По этой причине мембранная фильтрация, как малоэнергоёмкая технология, становится одной из самых востребованных альтернатив очистки воды. Однако при фильтрации загрязнённых микроорганизмами водных сред к мембранам предъявляют ряд требований, к которым относятся способность к регенерации и стерилизации. Полифениленсульфон (ПФСФ) является перспективным полимером для формирования фильтрационных мембран, так как он обладает лучшими показателями термической стабильности, прочности и устойчивости к гидролизу среди мембранных материалов на основе полисульфонов. Однако получение мембран фазоинверсионным методом на его основе затруднено ограниченной растворимостью полимера в апротонных растворителях, его гидрофобностью, а также низкой молекулярной массой (ММ) коммерческих марок (48–65 кг/моль). Поэтому в рамках данной работы была поставлена задача синтеза модифицированного ПФСФ с оптимизированной ММ, химической природой концевых групп и различным содержанием кардовых фрагментов фенолфталеина (ФФ), создание ультрафильтрационных (УФ) мембран на их основе и исследование влияния химической структуры полимеров и сополимеров на структуру и свойства полученного материала.

В данном исследовании синтезированы две серии образцов: ПФСФ различной ММ = 13–100 кг/моль и сополимеры ПФСФ с различным содержанием кардовых фрагментов от 10 до 90 мол. %. Изучены механические, реологические, поверхностные свойства полимеров и сополимеров, а также получены асимметричные мембраны различной конфигурации на их основе. На основании изучения реологических свойств ПФСФ для формирования полволоконных мембран был выбран высокомолекулярный ПФСФ с ММ = 100 кг/моль. Проницаемость полволоконных мембран на его основе достигала 96 л/(м<sup>2</sup>·ч·атм). В то же время мембраны имели высокие коэффициенты задерживания (99.9 %) модельного красителя Blue Dextran (ММ = 70 кг/моль). Также были получены плоские асимметричные мембраны на основе кардовых сополимеров ПФСФ. Проницаемость таких мембран возрастала по мере увеличения доли ФФ от 17.5 л/(м<sup>2</sup>·ч·атм) (10 % ФФ) до 85.2 л/(м<sup>2</sup>·ч·атм) (90 % ФФ).

Таким образом, в рамках данной работы впервые были синтезированы ПФСФ различной ММ и получены полволоконные ПФСФ мембраны с высокими фильтрационными характеристиками. Также впервые получены плоские УФ мембраны на основе сополимеров ПФСФ с проницаемостью в 1,5–8 раз большей по сравнению с плоскими ПФСФ мембранами за счет введения кардовых фрагментов, обладающие высоким коэффициентом задерживания модельного вещества Blue Dextran более 99.2 %, а также высокими прочностными характеристиками.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 22-19-00711) <https://rscf.ru/en/project/22-19-00711/>.*



**Композиционные материалы с никельсодержащими частицами на основе целлюлозной ткани, модифицированной аминоацетатными группами ПВХ и активным углем**

**Решетникова Е.В.<sup>1</sup>, Кобрин М.Р.<sup>2</sup>, Вершинина Е.В.<sup>1</sup>**

*Студент, 6 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, факультет цифровых технологий и химического инжиниринга, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [eugenia.reshetnikova01@yandex.ru](mailto:eugenia.reshetnikova01@yandex.ru)*

На данный момент наиболее распространенными источниками водорода для мобильных газогенераторов являются растворы боргидрида натрия, которые безопасны при обычных условиях. Одна из основных задач разработки процесса генерации водорода на основе гидролиза боргидрида натрия связана с поиском эффективных катализаторов [1].

В материале на основе целлюлозной ткани, активного угля и аминоацетатных производных поливинилхлорида (соотношение активного угля к поливинилхлориду по массе было как 2:1) методом нанесения были сформированы каталитически активные центры из никельсодержащих частиц.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 1) можно сделать вывод о том, что в ходе процесса нанесения образуются следующие никельсодержащие соединения -  $\text{NiVO}_3$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

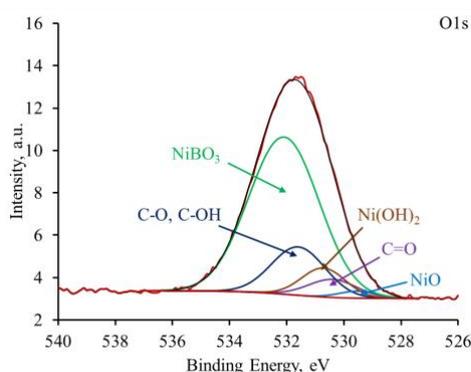


Рис.1 Рентгеновский фотоэлектронный спектр композиционного материала

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что никельсодержащие частицы являются аморфными. Предварительные исследования с использованием сканирующей электронной микроскопии показали высокую адсорбируемость никельсодержащих частиц, а также их способность к внедрению в образующиеся в композиционном материале поры.

Совокупность указанных свойств указывает на возможность использования полученного композита в качестве эффективного катализатора.

#### Литература

1. Demirci U. B., Akdim O., Andrieux J., Hannauer J., Chamoun R., Miele P. Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: Issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell // Fuel Cells. 2010. Vol. 10 P. 335–350.



## Исследование влияния минерального наполнителя, отхода производства базальта, на свойства и проницаемость ЛКП

Ромахина Т.Р., Силаева А.А., Малявина Я.М.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

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

Использование антикоррозионных лакокрасочных покрытий остаётся одним из наиболее широко применяемых методов защиты от коррозии. [1] В целях снижения стоимости и улучшения характеристик лакокрасочных материалов, в такие системы внедряют специальные пигменты и наполняющие вещества. [2] В данной работе рассматривалась возможность применения природного минерального наполнителя, представляющего собой смесь силикатов магния и железа с размером частиц  $15 \pm 2$  мкм и являющегося отходом производства базальта, в качестве полной или частичной замены фосфата цинка, микроталька и сульфата бария.

С целью изучения свойств применяемого наполнителя были разработаны и изготовлены экспериментальные образцы грунтовок на основе эпоксидной систем пленкообразующих с различным содержанием фосфата цинка, микроталька, сульфата бария и исследуемого наполнителя.

В ходе исследования были изучены такие физико-механические характеристики покрытий, как адгезия пленки к стали, прочность покрытия при изгибе и прочность при ударе. Было выявлено, что введение исследуемого наполнителя не ухудшает физико-механических свойств покрытий.

Также были исследованы кислотно-основные свойства поверхности базальтового наполнителя. Исследование проводилось методом потенциометрического титрования. Было определено, что содержание основных центров на поверхности исследуемого наполнителя равно 97,28 мкмоль/г, результаты титрования представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты титрования суспензии исследуемого наполнителя

Объём титранта V, мл	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Значение рН пробы	8,6	7,0	6,3	5,4	4,6	4,1	3,9	3,6	3,5	3,5

Для сравнения тем же методом был изучен характер поверхности диоксида титана, широко используемого пигмента, не обладающего выраженными основными или кислотными свойствами поверхности.

По результатам потенциометрического титрования можно сделать вывод о наличии на поверхности исследуемого наполнителя адсорбированных функциональных основных групп в способных к взаимодействию с функциональными группами плёнкообразующего вещества. Такое взаимодействие может оказывать влияние на процесс плёнкообразования и приводить к увеличению степени отверждения покрытий и, как следствие, снижению их проницаемости.

### 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. Розенфельд И.Л., Рутинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. – М.: Химия, 1987. – 224 с.





## Влияние природы и длины сшивающего агента на структуру и газотранспортные свойства полидецилметилсилоксана

Рохманка Т.Н.<sup>1,2</sup>, Грушевенко Е.А.<sup>1</sup>, Борисов И.Л.<sup>1</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<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) имени И.М. Губкина,

факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

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

Выделение углеводородов C<sub>3+</sub> из природного газа является важной стадией при кондиционировании газовых потоков перед транспортировкой. Традиционно жирные компоненты природного газа выделяют с помощью низкотемпературной сепарации (НТС), эффективность которой напрямую зависит от пластового давления. Одним из путей интенсификации выделения углеводородов C<sub>3+</sub> при снижении пластового давления может быть комбинация НТС и мембранного газоразделения. Массообменные параметры мембранного газоразделения определяются мембраной. Важными параметрами мембраны являются высокая проницаемость и селективность по целевым компонентам. Полисилоксаны – мембранные материалы, преимущественно используемые в мембранной промышленности для разделения углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, характеризующиеся высокой проницаемостью и стабильностью транспортных характеристик во времени за счет сшитой структуры полимера [1]. Полидецилметилсилоксан (C<sub>10</sub>) демонстрирует рекордные для полисилоксанов значения селективности при выделении углеводородов при сохранении высоких значений проницаемости целевого компонента. Тем не менее, наблюдается значительное снижение его селективности при переходе от индивидуальных газов к газовым смесям в результате набухания полимера в углеводородах [2]. С целью снижения набухания данного полимера в углеводородах в данной работе было впервые изучено влияние природы и длины сшивающего агента на структуру и транспортные свойства мембранного материала.

Исследовано влияние углеводородной (1,7-октадиен (ОД), 1,9-декадиен (Дд) и 1,11-додекадиен (ДдД)) и полисилоксановой (с молекулярной массой 500 г/моль (Sil500) и 25000 г/моль (Sil25)) сшивки различных длин. Показано влияние сшивающего агента на кажущуюся плотность сшивки и упорядочение боковых децильных заместителей в полимере: снижение длины сшивающего агента приводит к увеличению плотности сшивки (C<sub>10</sub>-ДдД – 2,35 · 10<sup>-4</sup> моль/г, а для C<sub>10</sub>-Sil500 – 1,49 · 10<sup>-4</sup> моль/г). Влияние природы сшивающего агента существенно влияет на транспортные свойства мембраны: так, гибкая силоксановая сшивка позволяет до 3 раз увеличить газопроницаемость полимера в сравнении с углеводородной (до 8203 Баррер для C<sub>10</sub>-Sil25). С увеличением длины углеводородной сшивки проницаемость н-бутана уменьшается от 5514 (C<sub>10</sub>-ОД) до 3000 Баррер (C<sub>10</sub>-ДдД). Расчет селективности по углеводородам/N<sub>2</sub>, показал, что углеводородная сшивка позволяет лучше реализовать селективность C<sub>10</sub> по отношению к углеводородам, чем силоксановая сшивка. Наиболее селективным образцом является C<sub>10</sub>-ОД (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/N<sub>2</sub> - 104). Таким образом, продемонстрировано фундаментальное влияние типа сшивающего агента на транспортные и разделительные свойства C<sub>10</sub>.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 23-79-10265.

### Литература

1. Grushevenko E.A., et al. Silicone rubbers with alkyl side groups for C<sub>3+</sub> hydrocarbon separation // React. Funct. Polym. 2019. Vol. 134. P. 156-165.
2. Grushevenko E.A. et al. Polyalkylmethylsiloxanes composite membranes for hydrocarbon/methane separation: Eight component mixed-gas permeation properties // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 241. P. 116696.





## Влияние мощности УФ излучения и температуры на конверсию фотополимерной композиции

Руденко Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Просянкин Е.Е.<sup>1,2</sup>, Мустафина А.Р.<sup>1,2</sup>, Федякова Н.В.<sup>1</sup>, Чанала П.П.<sup>2</sup>

Аспирант, 2 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», ул. 3-я Хорошёвская, д.13, к.1, 123298, Москва, Россия

E-mail: y.rudenko@harzlabs.ru

Высокая скорость развития и коммерческая доступность аддитивных технологий позволяет им с каждым годом находить множество новых применений. Использование 3D печати в медицине в последнее время находит все более широкое применение благодаря возможности быстрого производства индивидуализированных изделий, таких как протезы, коронки, каппы [1]. При этом особое внимание уделяется на биосовместимость используемого материала. На этот фактор основное влияние оказывает наличие остаточных мономеров и олигомеров в структуре отвержденного изделия [2]. Также ранее уже было показано, что изменение мощности источника излучения оказывает влияние на глубину проникновения и критическую энергию активации [3].

В связи с этим, интересным представляется изучение влияния мощности УФ излучения и температуры на конверсию двойных связей фотополимерного материала. Для исследования был синтезирован олигоуретанметакрилат на основе толуиленидиизоцианата, триэтиленгликоля и 2-гидроксипропилметакрилата. На основе данного олигомера была произведена фотополимерная композиция. Для исследования конверсии двойных связей использовался ИК фурье-спектрометр ФТ-801 (Simex) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), оснащенный УФ источником ( $\lambda=405$  нм;  $W$  от 0 до 250 мВт/см<sup>2</sup>) и возможностью изменения температуры в пределах от 30 до 250°C.

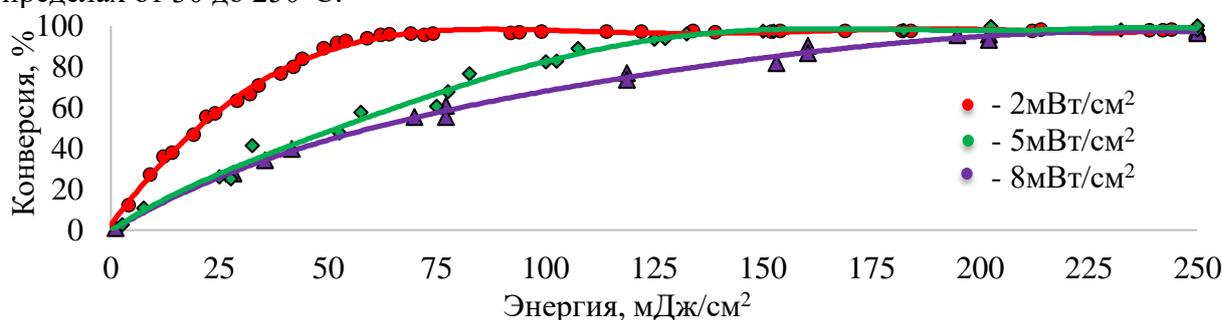


Рис. 3. Влияние мощности УФ излучения на конверсию двойных связей при 40 °C

Оказалось, что при увеличении мощности от 2 до 8 мВт/см<sup>2</sup> энергия, требуемая для достижения 50% конверсии, также растет от 22,1 до 62,6 мДж/см<sup>2</sup>, а конечная конверсия у всех отвержденных образцов оказалась порядка 98,2%. Несмотря на кратное увеличение энергетического потока эффективность реакции полимеризации на единицу энергии оказалась выше у менее мощного излучения, при этом конверсия двойных связей оставалась постоянной. Следовательно, при подборе режимов обработки изделий важно правильно выбирать мощность используемого излучения.

### Литература

1. Sun Z. 3D printing in medicine: Current applications and future directions // Quantitative Imaging in Medicine and Surgery. – 2018. – Т. 8. – С. 1069-1077.
2. Kress S., Schaller-Ammann R., Feiel J., Priedl J., Kasper C., Egger D. 3D Printing of Cell Culture Devices: Assessment and Prevention of the Cytotoxicity of Photopolymers for Stereolithography // Materials. – 2020. – Т. 13. – С. 3011.
3. Rudenko Y., Lozovaya A., Asanova L., Fedyakova N., Chapala P. Light intensity influence on critical energy and penetration depth for vat photopolymerization technology // Progress in Additive Manufacturing. – 2023.10.1007/s40964-023-00474-z.





## Исследование зависимости максимального содержания дисперсного наполнителя от фракционного состава

Савицкая Ю. А., Харламова К.И.

Студент, 3 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)

При проектировании дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) необходимо учитывать плотность упаковки ( $k_{уп}$ ) и максимальное содержание наполнителя (параметр  $\varphi_m$ , об. д.). Введение различного количества наполнителей разных размеров и форм позволяет получить готовые изделия с широким диапазоном технологических и эксплуатационных свойств. Значения максимального содержания частиц наполнителя изменяют путём регулирования гранулометрического состава [1].

Цель работы заключается в исследовании зависимости параметра  $\varphi_m$  от фракционного состава. В качестве наполнителей были использованы белая сажа БС-50 с  $d_{ср} = 50$  нм, микрошарики стеклянные полнотелые МСП-55 с  $d_{ср} = 55$  мкм (ООО «ИНОТЭК АКВА», Россия), кварц молотый пылевидный марки 10 с  $d_{ср} = 10$  мкм (ГК «Минеральные наполнители», Россия) и тонкомолотая кварцевая мука SIKRON марки SF800 с  $d_{ср} = 2$  мкм (ООО «Кварцверке Ульяновск»).

В ходе работы были получены смеси с разным процентным соотношением МСП-55 и БС-50, SF800 и кварц 10. Параметр  $\varphi_m$  определили по кривым уплотнения, полученным на универсальной испытательной машине И11М (ООО «ТОЧПРИБОР-КБ») в режиме сжатия (ГОСТ 4651—2014). На рис.1 показана зависимость максимальной концентрации дисперсных наполнителей от процентного содержания БС-50 и SF800 в соответствующих смесях.

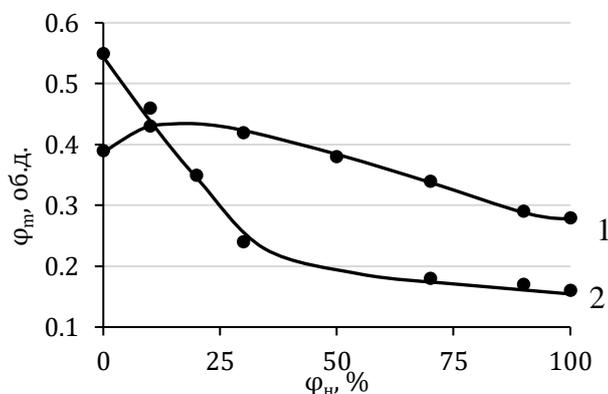


Рис. 1. Зависимость параметра  $\varphi_m$  от процентного содержания БС-50 и SF800 в соответствующих смесях: 1 – смесь кварца молотого пылевидного марки 10 и тонкомолотой кварцевой муки SIKRON SF800; 2 – смесь микрошариков стеклянных полнотелых МСП-55 и белой сажи БС-50

Установлено, что при соотношении кварца 10 и SF800 0,9:0,1 об. д. максимальная концентрация наполнителя возрастает на ~9%, при дальнейшем добавлении частиц значение параметра  $\varphi_m$  падает на ~35%. В смеси МСП-55 и БС-50 параметр  $\varphi_m$  резко снижается на ~56% при переходе от 100% содержания МСП-55 к 30% содержанию БС-50.

### Литература

1. Симонов-Емельянов, И. Д. Проектирование составов и типов структур литевых дисперсно-наполненных термопластов с хорошей перерабатываемостью и высокой прочностью / И. Д. Симонов-Емельянов, Д. Д. Кречетов, К. И. Харламова // Пластические массы. – 2021. – № 5-6. – С. 10-12.





## Особенности надмолекулярной структуры плёнки поливинилового спирта при формировании на металлической поверхности из водного раствора

*Санжаровский Н.А., Комова Н.Н., Тарасов Ю.И.*

*Аспирант, 2 год обучения*

*МИРЭА - Российский технологический университет, кафедра физики и технической механики, Москва, Россия*

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

Тонкие плёнки и полимерные покрытия из поливинилового спирта (ПВС) приобретают все большее значение и привлекают внимание исследователей в разных областях науки и техники при разработке биомедицинских материалов, сорбентов, газоразделительных и ультрафильтрационных мембран, биоразлагаемых материалов и т. п. [1,2]

Как показано в ряде работ [3-5] состояние поверхности металлических поверхностей, их размерные эффекты могут быть определяющими факторами, влияющими на электроактивные, электрические, структурные и другие свойства образованных на них полимерных плёнок. Различие поверхностной энергии подложки влияет на процесс кристаллизации приповерхностных слоев полимера.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и комбинационного рассеяния проанализированы особенности структур плёнок поливинилового спирта (ПВС), сформированных из водного раствора при контакте с алюминиевой поверхностью. Показано, что при образовании плёнок на металлических поверхностях растут степени кристалличности и синдиотактичности. Рост степени кристалличности приводит к изменению надмолекулярной структуры макромолекул ПВС и увеличению электрического сопротивления.

Результаты структурных состояний плёнок ПВС, образованных на стеклянной и алюминиевой подложках методом ДСК, показали, что степень кристалличности плёнок, образованных на стекле, превышает аналогичный параметр для плёнок, сформированных на алюминии. Существенно отличаются и калориметрические кривые этих плёнок. Полученные результаты дают основания заключить, что в процессе формирования плёнок полярных полимеров на различных по природе поверхностях происходят образования надмолекулярных структур, отличающихся по своему характеру. Возможность регулирования структуры полимеров при формировании плёнок путём изменения контакта с разного рода поверхностями дают возможность определять и изменять свойства получаемых полимерных изделий и прогнозировать срок их службы.

### Литература

1. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Горбачёва М.П., Румер И.А., Ломовской В.А., Саунин Е.И. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 2. С. 151–156.
2. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960. 867 с
3. Stiller B., Geue T., Morawetz K., Saphiannikova M. Optical patterning in azobenzene polymer films // Journal of Microscopy. 2005. Vol. 219. P. 109–114; Гамидов Э.М., Магеррамов А.М.,
4. Гаджиева Н.Н., Нуриев М.А. Роль поверхности при получении тонких полимерных пленок сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом // Поверхность, 2005. № 7. С.
5. 83–Ren S.L., Yang S.R., Zhao Y.P. Derivatization, characterization, and tribological behavior of an amine-terminated polymer surface // Applied Surface Science. 2004. 227(1–Бунаков А.А.,





## Оптимизация состава пленочных материалов на основе полисахаридов и поливинилового спирта как потенциальных систем доставки лекарств и пищевой упаковки

Сиверский А.В.<sup>1</sup>, Попова О.С.<sup>2</sup>

Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко, Донецк, Россия

<sup>2</sup>ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского», Донецк, Россия

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

Современные экологические проблемы, вызванные долговременным использованием большого объема синтетических пластиков, обуславливают повышенное внимание исследователей к разработкам материалов на основе природных полимеров, в частности, крахмала – дешевого и возобновляемого сырья. Поскольку пленки из нативного крахмала характеризуются низкими физико-механическими свойствами, целесообразным является его комбинация с другими полимерами, сшивающими агентами, пластификаторами.

С помощью методологии поверхности отклика был исследован состав пленок на основе кукурузного крахмала (Кр), натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) (Кр:КМЦ 80:20 масс. %) и поливинилового спирта (ПВС) для оптимизации характеристик, позволяющих их применение в качестве пищевой упаковки и системы доставки лекарств. В композицию также входили лимонная кислота (ЛК, сшивающий агент) и глицерин (Гл, пластификатор).

Для изучения влияния комбинации факторов на свойства пленок проведено математическое моделирование с использованием модели с тремя независимыми переменными:  $X_1$  – 7, 10 или 15.5 масс. % ПВС;  $X_2$  – 25, 37.5 или 50 масс. % Гл;  $X_3$  – 5, 7 или 9 масс. % ЛК и семью переменными отклика: степень набухания ( $DS$ ), массовая доля геля ( $G$ ), паропроницаемость ( $WVP$ ), размер ячейки полимерной сетки ( $\xi$ ), прочность при растяжении ( $\sigma_p$ ), относительное удлинение при разрыве ( $\varepsilon_p$ ), модуль эластичности ( $E_0$ ). Характеристики пленок исследовали с использованием 17 наборов экспериментальных серий; для минимизации воздействия неконтролируемых факторов был использован порядок рандомизации серий. Все экспериментальные результаты были адаптированы к полиномиальной модели второго порядка. Для проверки достоверности модели дисперсионный анализ (ANOVA) регрессии проводили на уровне значимости  $p = 0,05$ . Адекватность оценки пригодности полиномиальной модели оценивали по значениям коэффициента детерминации ( $R^2$ ) и  $F$ -критерия Фишера.

Согласно данным регрессионного анализа состав А: 15.5 масс. % ПВС, 37.5 масс. % Гл, 7 масс. % ЛК по совокупности характеристик может быть основой для пищевых пленок; состав Б: 10 масс. % ПВС, 37.5 масс. % Гл, 7 масс. % ЛК – систем доставки лекарств (табл.). Свойства приготовленных пленок ( $n = 3$  для каждой серии) показали хорошую корреляцию с результатами теоретического моделирования (табл.). Дальнейшая работа продолжится в направлении включения в полимерную композицию лекарственных веществ, антиоксидантов, стабилизаторов для создания инновационных материалов бытового и медицинского применения.

Таблица 1. Значения переменных отклика для пленок оптимального состава

		$DS$ , %	$G$ , %	$WVP$ , г/м·ч·МПа	$\xi$ , Å	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$E_0$ , МПа
Состав А	Расчет ANOVA	554.1	66.9	0.04030	230.4	27.9	5.55	1786.7
	Эксперимент	562.0	70.0	0.05020	230.5	27.3	4.53	1758.4
Состав Б	Расчет ANOVA	755.5	66.0	0.04949	340.6	29.1	4.26	1384.6
	Эксперимент	755.4	66.0	0.04936	340.8	29.2	4.22	1358.1

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2023-0002).



## Влияние триазиновых структур на термические и химические свойства фталонитрильных матриц

Смирнов А.В.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: [smiav9@yandex.ru](mailto:smiav9@yandex.ru)

Сегодня материалы на основе полимеров находят применения в различных областях промышленности, в частности аэрокосмической. На сегодняшний день в качестве связующих полимерных композиционных материалов (ПКМ) широкое распространение получили фталонитрилсодержащие соединения. Исследования фталонитрильных связующих показали возможность их использования в высокотемпературных условиях: 300 °С [1]. Фталонитрилы являются термореактивными полимерами, то есть поликонденсируются при нагревании с образованием трехмерной сшитой структуры. Согласно литературным данным [2], во время реакции поликонденсации фталонитрилсодержащих мономеров, протекающей при 180 °С и инициируемой ароматическими аминами, образуется трехмерная структура, содержащая полиизоиндолиновые фрагменты. При увеличении температуры процесса до 300 °С было отмечено образование триазиновых структурных фрагментов [3]. Также отмечается существенное изменение термических и механических свойств, а именно: возрастание модуля упругости и температуры стеклования полученного таким образом реактопласта, что в перспективе благоприятно влияет на свойства соответствующего ПКМ. Исходя из этого, было предложено синтезировать ряд мономеров, изначально имеющих в своем составе триазиновый структурный фрагмент. С данной целью в реакцию с цианурхлоридом были введены 4-(4-аминофенокси) фталонитрил (*n*-АФН) и 4-(3-аминофенокси) фталонитрил (*m*-АФН). Также 4-(4-цианофенокси)фталонитрил (ЦФН) был введен в реакцию с 2-цианоганидином. Проводится оптимизация методик. В перспективе применение полимерных матриц, полученных из данных мономеров, позволит получить материал с хорошими термическими и механическими свойствами.

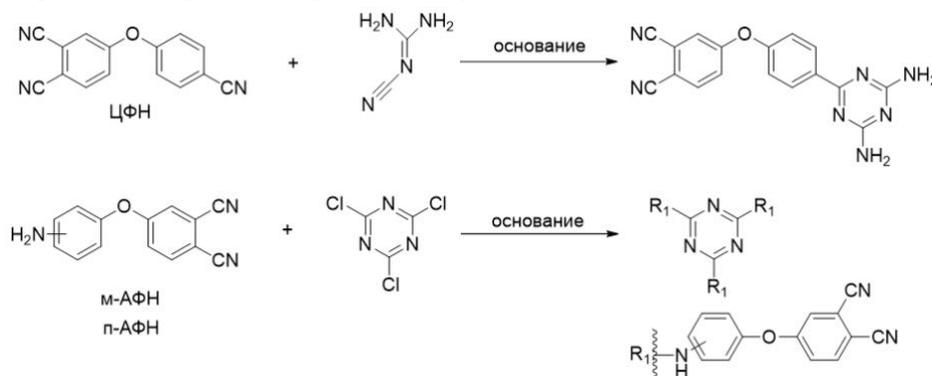


Схема 1. Синтез фталонитрильных мономеров с триазиновым структурным фрагментом

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №22-13-00449).

### Литература

1. Keller T.M., Griffith J.R. Polyphthalocyanine resins: 4304896 // US4234712A. 1980.
2. Zong L.S. et al. Thermally stable phthalonitrile resins based on multiple oligo (aryl ether)s with phenyl-s-triazine moieties in backbones // RSC Adv. The 103 Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 94. P. 77027–77036.
3. Aleshkevich V. V, Babkin A. V, Avdeev V. V. C/C composites developed from phthalonitrile based composites // {IOP} Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. {IOP} Publishing, 2019. Vol. 683. P. 12023.



**Получение индивидуальных оксидов и CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора методом микроволновой обработки**

**Смирнова А.А., Панулова Э.Л., Ржаницына О.Ф., Овчинников Н.А., Румянцев Р.Н.**

*Аспирант, 3 курс*

*Ивановский государственный химико-технологический университет,*

*Иваново, Россия.*

*E-mail: [326813@bk.ru](mailto:326813@bk.ru)*

В последнее время синтез новых и усовершенствование существующих катализаторов является одним из основных направлений в области химической промышленности. Одним из наиболее интересных классов являются катализаторы на основе оксидов меди цинка и алюминия. Медь-цинк-алюминиевые катализаторы обладают высокой активностью и стабильностью для таких процессов как синтез метанола, конверсия монооксида углерода водяным паром, дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и др.

Микроволновый синтез является сравнительно новой областью неорганической химии. В отличие от стандартных способов получения катализаторов, таких как осаждение и механохимия, у микроволновой обработки можно вынести следующие достоинства: проникновение излучения в объем обрабатываемого вещества, равномерное его нагревание, высокая скорость и низкая инерционность нагревания, возможность осуществления избирательного нагревания отдельных компонентов смеси веществ, возможность реализации самоограничивающегося нагревания и т.д. [1]

Целью работы является получение оксидов CuO/ZnO методом микроволновой обработки.

Синтез оксидов меди и цинка проводили из исходных водных растворов нитратов меди и цинка в стехиометрическом соотношении нитратные группы:карбамид 2:1.

Реагенты в течение 20 минут подвергали микроволновой обработке в реакторе при мощности микроволнового излучения 700 Вт. В процессе получения исходный раствор нитратов нагревался, после чего наблюдалось выпадение осадка. В предварительных экспериментах были получены индивидуальные оксиды меди и цинка. Установлено, что удельная поверхность полученных оксидов составляет  $2,3 \pm 0,0$  и  $11,6 \pm 0,1$  м<sup>2</sup>/г, соответственно. После чего было проведено совместное осаждение оксидов с добавлением в раствор оксида алюминия ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При осаждении исходные компоненты брались исходя из следующего состава в пересчете на оксиды: CuO – 56,8%, ZnO – 25%,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – остальное. Полученный в результате порошок просушивали и прокаливали при 350°C.

В докладе будут представлены данные по влиянию микроволновой обработки на физико-химические свойства и активность полученных катализаторов. Для исследования физических и химических свойств на стадии синтеза и термической обработки будут использованы современные методы исследования такие как: рентгенофазовый анализ, синхронный термический анализ, динамический метод низкотемпературной адсорбции азота, сканирующая электронная микроскопия. Полученные в работе данные будут иметь прикладное значение и могут использоваться при разработке новых видов катализаторов и усовершенствовании технологий их получения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>.*

#### **Литература**

1. Патент №2538585 Российская федерация, МПК C01G 25/02 (2006.01), B01J 19/12 (2006.01). Способ получения нанодисперсных оксидов металлов: № 2012138786 : заявлено 31.08.2012 : опубл. 10.01.2015 / Селютин А.А. – 8 с.



**Акрилат-фталонитрильные мономеры для стереолитографии****Соболев К.А., Алексанова А.А.**

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [crocodilman@mail.ru](mailto:crocodilman@mail.ru)

Стереолитография – метод, основанный на послойном отверждении жидкого связующего ультрафиолетом. Частным случаем стереолитографии является цифровая обработка светом (DLP). К числу достоинств этого метода можно отнести высокую точность и скорость изготовления материалов. Но метод имеет ограничения: используемые компоненты должны быть жидкими, а получаемые материалы обладают низкой температурой эксплуатации. Чаще всего используют акриловые и эпоксидные смолы, но температура эксплуатации напечатанных из них образцов не превышает и 180 °С [1].

Ранее в нашей лаборатории был получен дифункциональный мономер, содержащий фталонитрильную группу. Внедрение данного компонента увеличило температуру эксплуатации выше 250 °С. Для понижения вязкости фотополимерного состава был добавлен акрилатный активный разбавитель, растворимость мономера в котором составила 45 масс. % [2].

В данной работе была поставлена цель получить фталонитрильный мономер с увеличенной растворимостью в акрилатах, известных своей активностью в процессах фотополимеризации [3]. В свою очередь это повысит термостойкость изделий на основе полученного фотополимерного состава.

Таким образом, в рамках данной работы были синтезированы и охарактеризованы методами ЯМР, ИК и ДСК новые соединения: 3-(3,4-дицианофенокси)фенил акрилат (*m*-NAcrPN), 4-(3,4-дицианофенокси)фенил акрилат (*p*-NAcrPN), 3-(3,4-дицианофенокси)фенил акрилат (*m*-NAcrPN), N-(3-(3,4-дицианофенокси)фенил)акриламид (*m*-OAcPN) и N-(4-(3,4-дицианофенокси)фенил)акриламид (*p*-OAcPN) (рис. №1). В дальнейшем планируется их применять в качестве основного компонента для фотополимерного состава. Термостойкая структура будет образовываться в результате термического постотверждения напечатанной 3д модели за счет реакции полиприсоединения фталонитрильных групп, что приведет к увеличению температуры эксплуатации.

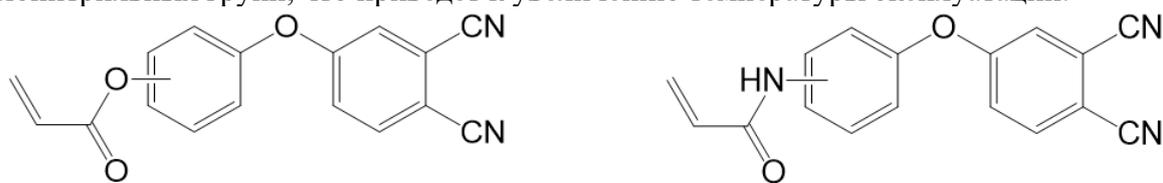


Рис. 1. Структурные формулы *m*- и *p*-изомеров NAcrPN (слева) и OAcPN (справа)

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А21-121011590086-0  
Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

**Литература**

1. Evsyukov, S.; Pohlmann Tim; ter Wiel, M. Modern Approaches to the Processing of Bismaleimide Resins. *Curr. Trends Polym. Sci.* 2021, 20, pp. 1–28;
2. Heat-Resistant Phthalonitrile-Based Resins for 3D Printing via Vat Photopolymerization Nechausov, Sergey et al in *ACS Applied Polymer Materials* 2022, pp. 6958-6968;
3. Nanomaterials for 3D Printing of Polymers via Stereolithography: Concept, Technologies, and Applications. *Macromol. Mater. Eng.* 2021, 306, pp. 2100345.



## Влияние количества катализатора межфазного переноса на выход винилиденхлорида

Соловьева Л.А., Шишкин Е.В.

Студент, 2 курс магистратуры

Волгоградский государственный технический университет, химико-технологический факультет, Волгоград, Россия

E-mail: [lubovas2@yandex.ru](mailto:lubovas2@yandex.ru)

Винилиденхлорид используется главным образом для получения поливинилиденхлорида и сополимеров с винилхлоридом и бутадиеном, которые используются в производстве упаковок и пищевых пленок. В промышленности винилиденхлорид получают дегидрохлорированием трихлорэтана в присутствии гидроксида кальция. Данный процесс проводят при соотношении ТХЭ:Ca(OH)<sub>2</sub>=1:3 и температуре 95-100 °С. Существенным недостатком этого способа является образование значительного количества сточных вод из-за низкой активности дегидрохлорирующего агента.

Данные недостатки устраняются заменой гидроксида кальция на гидроксид натрия в присутствии катализатора межфазного переноса и промотора-экстрагента [1]. В качестве катализатора применяется полиэтиленгликоль марки ПЭГ-400, а промотор-экстрагент представляет собой смесь хлорированных парафинов ХП-250 общей формулы C<sub>n</sub>H<sub>2n+2-x</sub>Cl<sub>x</sub>, где n=10-30, x=1-7.

Целью работы является изучение процесса дегидрохлорирования трихлорэтана-сырца, полученного из кубовых остатков производства винилхлорида, под действием как раствора гидроксида натрия (Щ) с концентрацией 13 %, так и электрощелоков (ЭЩ), которые являются отходами производства едкого натра и хлора и содержат 11% щелочи. Также было исследовано влияние количества катализатора межфазного переноса и промотора-экстрагента на выход винилиденхлорида при температуре 50-55 °С.

Таблица 1 – Условия и результаты процесса дегидрохлорирования ТХЭ-сырца

№	Массовая доля ТХЭ, %	Мольное соотношение ТХЭ:NaOH	Тип щелочного агента	Загрузка, % от массы ТХЭ		Время синтеза, ч	Выход целевого продукта, %
				Катализатор (ПЭГ-400)	Промотор-экстрагент (ХП-250)		
1	87.5	1:1.69	Щ	0.5	5	2-3	92
2	87.5	1:1.69	ЭЩ	0.5	5	3-3.5	90
3	87.5	1:1.69	ЭЩ	1.1	5	3-3.5	90
4	86.7	1:1.69	ЭЩ	-	-	17	91

При использовании Щ (опыт 1) достигается самый высокий выход винилиденхлорида 92 %. Замена Щ на ЭЩ (опыт 2) также позволяет получать целевой продукт с высоким выходом 90 %, правда время реакции в этом случае возрастает с 2-3 до 3-3.5 часов. Увеличение количества катализатора более, чем в два раза (опыт 3) не оказывает заметного влияния на время реакции и выход. В то же время, в отсутствие катализатора и промотора-экстрагента (опыт 4) выход в 91 % достигается лишь после 17-часовой выдержки реакционной массы.

Таким образом предлагается процесс получения винилиденхлорида дегидрохлорированием трихлорэтана-сырца электрощелоками, которые являются отходами производства. Лучший результат получен при использовании 0.5 % и 5 % катализатора и промотора-экстрагента соответственно, что позволяет получить винилиденхлорид с выходом 90 %.

### Литература

1. Пат. 2288909 С1 Российская федерация, МПК С07С 17/25, С07С 21/06, С07С 21/08, С07С 21/10. Способ получения хлорированных производных этилена /Ю.В. Шаталин, С. М. Щербаков, Е. Р. Ачильдиев ; заявитель и патентообладатель ОАО «Каустик». - № 2005120716/04 ; заявл. 05.07.2005 ; опубл. 10.12.2006.



**Влияние спекающей добавки  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  на фазовый состав и физико-механические свойства оксонитридов кремния-алюминия****Соломаха Е.А.<sup>1</sup>, Ахмадуллина Н.С.<sup>2</sup>, Шишилов О.Н.<sup>1</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 металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия**E-mail: helensolox3@gmail.com*

Оксонитриды кремния-алюминия (сиалоны) обладают высокой термической, химической и механической стабильностью и используются для изготовления деталей автомобильных двигателей, сильно нагруженных подшипников, лопаток газовых турбин и т. п. Для достижения максимальных значений физико-механических характеристик применяется спекание сиалонов под давлением или без него с введением спекающих добавок. Нами было проведено исследования влияния  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  как спекающей добавки для  $\beta\text{-SiAlON}$ 'ов на состав, структуру и свойства  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  и  $\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$ .

Использовались порошки сиалонов, полученные от ООО «Плазмотерм». Согласно данным РФА, материалы представляют собой практически однофазные образцы  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  (**SiAlON-1**) и  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$  (**SiAlON-2**), содержащие менее чем 3 об. % X-SiAlON  $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{O}_7\text{N}$ .  $\beta$ -сиалон **SiAlON-1** или **SiAlON-2** смешивался с  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  в количестве 0.5 или 5.0 масс. %. Смесь гомогенизировалась, подвергалась предварительному обжигу на воздухе при  $900^\circ\text{C}$  в течение 2 часов, после чего следовало прессование и основной обжиг при  $1650^\circ\text{C}$  в течение 2 часов в токе  $\text{N}_2$  (1 атм.).

Образцы  **$\beta\text{-SiAlON:Lu}_2\text{O}_3$**  после обжига имеют фазовый состав, весьма близкий к исходным образцам **SiAlON-1** и **SiAlON-2**, соответственно. Во всех образцах основной является фаза исходного сиалона ( $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  или  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$ ), в то время как минорная фаза представляет собой, вероятнее всего, X-сиалон  $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{O}_7\text{N}$ , однако его содержание несколько выше, чем в исходных образцах, и может быть оценено на уровне 6-8 об. %. РЭМ-изображения образцов после обжига показывают некоторую консолидацию отдельных кристаллитов в компактный материал, хотя этот процесс далёк от завершения. На изображениях образцов как до, так и после спекания отчётливо видны границы отдельных кристаллитов, а также полости в объеме материала. Тем не менее, размер непрерывных участков в образцах после обжига заметно больше, чем для исходных материалов **SiAlON-1** и **SiAlON-2**. В таблице 1 приведены результаты измерений основных физико-механических характеристик образцов.

Таблица 1. Плотность, микротвёрдость и прочность на изгиб образцов  $\text{SiAlON:Lu}_2\text{O}_3$ .

Образец	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Микротвёрдость по Виккерсу, ГПа	Прочность на изгиб, МПа
SiAlON-1	3.04	17.8±0.6	255
SiAlON-1:0.5%Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.11	19±0.9	224±62
SiAlON-1:5.0%Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.19	18.7±1.4	287±25
SiAlON-2	3.01	21.4±0.9	306
SiAlON-2:0.5%Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.11	19.2±0.8	–
SiAlON-2:5.0%Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.17	18.6±0.8	206±59

Как можно видеть из полученных данных, использование  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  в качестве спекающей добавки не приводит к существенным изменениям фазового состава сиалонов. При этом для  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  уже при использовании  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  в количестве 0.5 масс. % может быть достигнуто заметное повышение микротвёрдости материала. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  до 5.0 масс. % не позволяет достичь повышения микротвёрдости, однако даёт некоторое увеличение прочности на изгиб. В случае же  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$  добавка  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  в количестве 0.5 и 5.0 масс. % приводит к снижению как микротвёрдости, так и прочности на изгиб.





## Электрохимические свойства неграфитизируемого углерода на основе растительной биомассы для натрий-ионных аккумуляторов

Султанова Я.В.<sup>1</sup>, Бобылёва З.В.<sup>1</sup>, Дрожжин О.А.<sup>1</sup>, Антипов Е.В.<sup>1,2</sup>

Молодой ученый

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

<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий, Центр энергетических наук и технологий, Москва, Россия

E-mail: [yana.sultanova2016@yandex.ru](mailto:yana.sultanova2016@yandex.ru)

Неграфитизируемый углерод (*hard carbon*, НС) является наиболее востребованным и перспективным анодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов (НИА). НС обладает высокой удельной ёмкостью, демонстрирует циклируемость, отличается простотой синтеза и обширным выбором источников [1]. Перспективным источником для синтеза материала может служить вторичная биомасса – побочные продукты и отходы агрокомплексов и производств [2]. Ежегодно на территории Российской Федерации образуется более 7 тысяч тонн отходов масложировой промышленности (лузга, жмых), не имеющих рационального способа утилизации. В связи с этим, целью данной работы является разработка технологии синтеза неграфитизируемого углерода на основе биомассы.

В качестве исходного сырья были выбраны биоотходы масложировой промышленности (подсолнечные лузга и жмых) и широко используемая микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) в качестве образца для сравнения. Были предложены различные методики предобработки исходного сырья, изучено их влияние на состав, микроструктуру и электрохимические свойства неграфитизируемого углерода.

Материалы на основе МКЦ ожидаемо показали впечатляющие электрохимические характеристики (разрядная ёмкость 305 мАч/г и кулоновская эффективность первого цикла (КЭ) выше 90 %). Материалы на основе подсолнечной лузги продемонстрировали приемлемые для промышленного использования характеристики: разрядную ёмкость 248 мАч/г и КЭ – 85 %. Среди образцов на основе подсолнечного жмыха наибольшую разрядную ёмкость (222 мАч/г) продемонстрировал образец, полученный путём двухстадийного синтеза с температурой предварительной карбонизации 150 °С и с последующим отжигом при 1300 °С. При повышении температуры предварительной обработки до 250 °С для образцов неграфитизируемого углерода наблюдалось значительное снижение ёмкости, что можно объяснить повышением содержания неорганических примесей в предобработанном сырье.

Проведенное исследование показало, что предварительная обработка источников является необходимой стадией для получения неграфитизируемого углерода на основе биомассы с удовлетворительными электрохимическими свойствами. Стадия предобработки биомассы должна обязательно включать в себя промывку раствором кислоты. Также было исследовано влияние неорганических примесей на электрохимические свойства материалов. Полученные результаты крайне важны для дальнейшей разработки подходов к использованию биомассы в качестве источника углеродных анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов.

### Литература

1. Xie F. et al. Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond //Progress in Energy. – 2020. – Т. 2. – №. 4. – С. 042002.
2. Jin Y. et al. From Waste Biomass to Hard Carbon Anodes: Predicting the Relationship between Biomass Processing Parameters and Performance of Hard Carbons in Sodium-Ion Batteries //Processes. – 2023. – Т. 11. – №. 3. – С. 764.





## Влияние заместителей при трифениламиноном фрагменте молекул с «якорной» группой на гидрофобность и комплекс физико-химических свойств дырочно-транспортных материалов на их основе для перовскитных солнечных батарей

Сухорукова П.К.<sup>1,2,3</sup>, Балакирев Д.О.<sup>1</sup>, Гостищев П.А.<sup>3</sup>,  
Ильичева Е.А.<sup>3</sup>, Саранин Д.С.<sup>3</sup>, Лупоносков Ю.Н.<sup>1,2</sup>

Студент, 5 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)

Среди всех развивающихся направлений органической фотовольтаики особое место занимает область перовскитных солнечных батарей (ПСБ), поскольку эти устройства способны достигать высоких (более 26% [1]) значений коэффициента полезного действия (КПД). Важным элементом ПСБ является наличие промежуточных слоев (дырочно-транспортных (ДТС) и электрон-транспортных (ЭТС)), которые обеспечивают хороший транспорт заряда, при этом снижаются потери энергии за счет создания плавного энергетического перехода между активным слоем и электродом. Кроме того, ДТС выполняет важную функцию увеличения стабильности всего устройства за счет эффективного подавления подвижности ионных дефектов и снижения концентрации ловушек [2]. Тем не менее, для увеличения КПД устройства при формировании активного слоя перовскита, как было обнаружено в работе [3], нужно использовать гидрофобные материалы в качестве ДТС. Таким образом, важной задачей для исследователей является создание новых, более гидрофобных материалов для формирования ДТС в ПСБ.

В ходе данной работы был проведен синтез двух полупроводниковых молекул **ТРА-Т-СООН** и **(F)<sub>2</sub>-ТРА-Т-СООН** на основе незамещенного трифениламина и замещенного двумя атомами фтора трифениламина, обладающих подходящим уровнем ВЗМО и дырочной подвижностью. В качестве «якорной» группы для образования потенциально лучшей контактной поверхности с материалом электрода использовалась карбоксильная группа, сопряженная с трифениламиноном фрагментом через спейсерный тиофеновый мостик. Изучено влияние введения фтора в структуру соединения на гидрофобность получающегося материала. Изучены оптические, термические и электрохимические свойства молекул. **ТРА-Т-СООН** была протестирована в качестве дырочно-проводящего материала в перовскитных солнечных батареях, которые показали хорошие значения КПД - 20.3% и модулях площадью 65 см<sup>2</sup>, а так же хорошую стабильность (в течение 1000 часов потери в эффективности не превышали 5%)

Авторы благодарят финансовую поддержку Российского научного фонда в рамках выполнения гранта №22-19-00812.

### Литература

- [1] “National Renewable Energy Laboratory (NREL) Home Page | NREL.”
- [2] Sukhorukova P. K. et al. Triphenylamine-based interlayer with carboxyl anchoring group for tuning of charge collection interface in stabilized pin perovskite solar cells and modules //arXiv preprint arXiv:2311.13685. – 2023.
- [3] Abzieher T. et al. From Groundwork to Efficient Solar Cells: On the Importance of the Substrate Material in Co-Evaporated Perovskite Solar Cells //Advanced Functional Materials. – 2021. – Т. 31. – №. 42. – С. 2104482.



**Высокоэффективные адсорбенты из наноцеллюлозы****Сучилина Е.М.***Студент, 1 курс магистратуры**Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия**E-mail: [suchilinalena@mail.ru](mailto:suchilinalena@mail.ru)*

Наноцеллюлоза, получаемая из природного сырья различными методами обработки, является одним из наиболее распространенных, а также перспективных и экологически чистых композиционных материалов нашего времени. Гидроксильные группы, характерные для наноцеллюлозы, обеспечивают широкий диапазон возможностей для функционализации через химические реакции, что приводит к появлению разнообразных материалов с регулируемыми характеристиками.

В рамках работы был получен композит на основе нанокристаллической целлюлозы из гречихи обыкновенной с размером частиц 20-30 нм. Модификация наноцеллюлозы проводилась молочной кислотой с целью увеличения площади удельной поверхности. Было синтезировано 9 групп образцов нанокристаллической целлюлозы с различным временем вымачивания в кислоте, экспериментально определено оптимальное время, необходимое для наиболее полной «прививки» кислоты к целлюлозе, которое составило 72 часа. Расчет площади удельной поверхности, характеризующий адсорбционную ёмкость композита, был произведен по линеализованному уравнению Ленгмюра колориметрическим методом с помощью красителя конго красного, максимальная площадь удельной поверхности образца составила 402,6 м<sup>2</sup>/г, что не уступает дорогостоящим синтетическим адсорбентам цеолитного типа [1]. Эффективность присоединения кислотных групп к молекулам наноцеллюлозы была подтверждена качественным анализом – ИК спектроскопией.

Таким образом, в этой работе был предложен простой и эффективный метод модификации наноцеллюлозы молочной кислотой, изучены перспективные свойства композита. В совокупности с высокими адсорбционными возможностями, композиционные материалы из наноцеллюлозного сырья характеризуются также общедоступностью, экологической безопасностью, способностью к биodeградации, простотой и дешевизной изготовления. Адсорбенты из наноцеллюлозы способны решить ряд важнейших экологических проблем, а именно, помочь с очисткой поверхности водных ресурсов от нефтяных пятен, удалением тяжелых металлов из сточных вод, а также выступить в качестве армирующей добавки к картонным изделиям, что повысит прочностные свойства изделий и предоставит обширный ресурс для изготовления биоразлагаемой и экономически доступной упаковки.

**Литература**

[1] Титок М. В., Пузевич Ю. И. Исследование адсорбции органических красителей на природных и синтетических адсорбентах. – 2017.





## Графитовая фольга с гидрофобным покрытием на основе тетраэтоксисилана

*Сюнякова С.М.*

*Студент, 4 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [safiya2002s@yandex.ru](mailto:safiya2002s@yandex.ru)*

В настоящее время материалы на основе графитовой фольги широко используются в качестве уплотнительных материалов, которые предотвращают утечку газов и жидкостей [1]. Однако условия получения терморасширенного графита, из которого сделана графитовая фольга, сильно влияют на гидрофобность ее поверхности [2]. Поэтому важно изучение возможности контролировать смачиваемость поверхности. Одним из таких способов является нанесение гидрофобных покрытий на основе органозамещенных силанов, которые способны конденсироваться и образовывать гидрофобные покрытия [3]. Таким образом, целью работы стало исследование поверхностных и сорбционных свойств графитовой фольги без и с покрытием на основе тетраэтоксисилана.

Терморасширенный графит был получен при температуре 800 °С на основе электрохимического окисленного графита. Изготовлена графитовая фольга, путем прессования и прокатки на валах терморасширенного графита. Гидрофобные покрытия наносились на поверхность графитовой фольги из растворов тетраэтоксисилана. Измерялся динамический угол смачивания полученной графитовой фольги без покрытия и с покрытием на основе тетраэтоксисилана. Измерения были проведены в дистиллированной воде, глицерине, формамиде и октане. По полученным данным были определены углы смачивания для каждой жидкости, на основе которых рассчитаны полярная и дисперсионная составляющие свободной энергии твердой фазы. Была измерена кинетика сорбции октана графитовой фольгой и рассчитана константа сорбции.

Рассчитанные значения полярных и дисперсионных составляющих для плотностей 0.5 и 1 г/см<sup>3</sup> получились примерно одинаковые. Таким образом, гидрофильность и олеофильность от плотности графитовой фольги практически не зависит. Для образцов графитовой фольги, модифицированных покрытиями, полярная составляющая уменьшилась от 21 до 5-6 мН/м, что говорит об увеличении гидрофобности поверхности, причем покрытие, нанесенное в гептане было более гидрофобным, чем покрытие, нанесенное в изопропиловом спирте. Тогда как дисперсионная составляющая практически не изменилась и составляла около 20 мН/м, то есть олеофильность от модификации покрытиями на основе тетраэтоксисилана не зависит.

### Литература

1. Ivanov A.V., Maksimova N.V., Manylov M.S., Kirichenko A.N., Kalachev I.L., Malakho A.P., Avdeev V.V. Gas permeability of graphite foil prepared from exfoliated graphite with different microstructures // Chemical routes to materials, J Mater Sci. 2021. Vol. 56. P. 4197-4211.
2. Kozbial A., Trouba C., Liu H., Li L. Characterization of the Intrinsic Water Wettability of Graphite Using Contact Angle Measurements: Effect of Defects on Static and Dynamic Contact Angles // Langmuir. 2017. Vol. 33. P. 959-967.
3. Bhakta S., Dixit C., Bist I., Jalil K. A., Suib S., Rusling J. Sodium hydroxide catalyzed monodispersed high surface area silica nanoparticles // Materials Research Express. 2016. Vol. 3. P. 1591-2053.



## Разработка составов анион-селективных полимерных оптических сенсоров, потенциально применимых для неинвазивного определения $\text{Cl}^-$ в биологических жидкостях

Сюткин В.С., Пешикова М.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

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

Актуальным направлением исследований в области аналитической химии является разработка датчиков с колориметрическим типом сигнала – оптических сенсоров, или оптодов. Они могут обеспечивать минимально инвазивные и дистанционные измерения, просты в использовании, позволяют проводить непрерывные измерения *in situ*, обладают возможностями для массового производства и применения неподготовленным пользователем. Главное достоинство оптодов – возможность подбора необходимого диапазона отклика с помощью варьирования количественного и качественного состава активных компонентов: хромоионофоров, ионофоров и ионных добавок [1].

Для данной работы были выбраны два хлорид-селективных ионофора, в основном, используемых в составе анион-селективных полимерных электродов. Главной задачей стала проверка применимости данных соединений для измерения  $\text{Cl}^-$  в физиологическом диапазоне концентраций в составе оптодных мембран. Для этого, исходя из литературных [2] и экспериментальных данных (Рис. 1), по уравнениям отклика были рассчитаны константы необменной сорбции оптодов и константы комплексообразования с хлорид-анионом для изученных молекул.

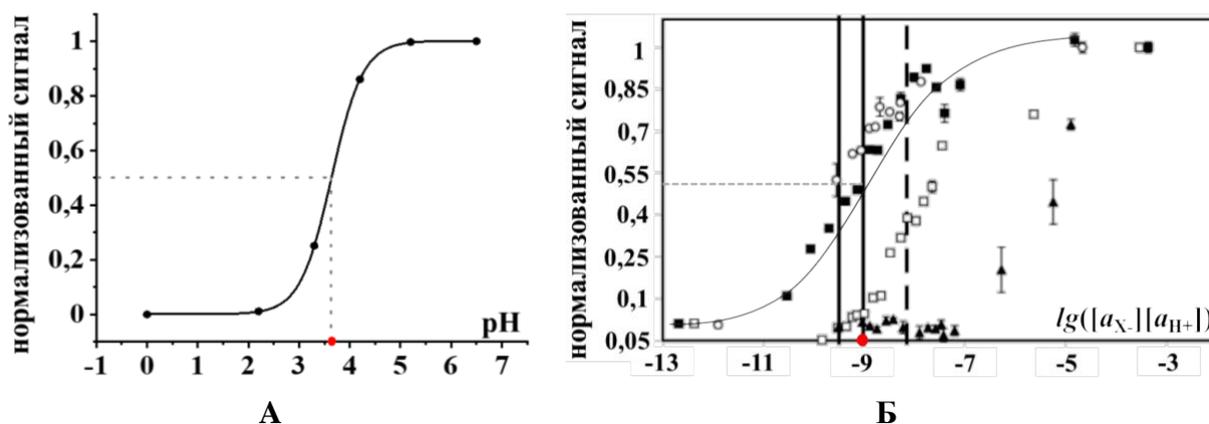


Рисунок 1. А – нормализованная кривая отклика оптода состава Chr III : Cl I : TDMA Cl = 10 : 25 : 15 на изменение pH раствора при  $\lg a_{\text{Cl}^-} = -3.02$ ; Б – флуоресцентный отклик микрооптодов состава Chr III : Cl III = 10 : 18 на концентрацию  $\text{Cl}^-$  (чёрные квадраты) при pH = 7.22 [2]

Константы комплексообразования для изученных хлорид-селективных ионофоров составили  $\lg K_{\text{XL}} = 4.39$  и  $\lg K_{\text{XL}} = 2.54$  для Cl III и Cl I соответственно. На основе полученных результатов можно предположить, что исследуемые ионофоры являются перспективными материалами для детектирования  $\text{Cl}^-$  в биологических жидкостях.

### Литература

- [1] D. I. Dekina. Effects of quantitative composition of the sensing phase in the response of ionophore-based optical sensors // *Sensors Actuators B Chem.* 2018. Vol. 277. P. 535–543.
- [2] M. G. Brasuel. Liquid polymer nano-PEBBLEs for  $\text{Cl}^-$  analysis and biological applications // *Analyst.* 2003. Vol. 128. P. 1262.



## Получение фотоотверждаемых акрилатных композитов, допированных модифицированными частицами астраленов

*Тарасов В.Е., Бурункова Ю.Э.*

*Аспирант, 2 год обучения*

*Национальный исследовательский университет ИТМО,  
Центр химической инженерии, Санкт-Петербург, Россия*

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

Полимерные композиты получили широкое распространение в качестве оптических материалов, в том числе благодаря возможности получения гибких матриц для различных оптических элементов [1]. Одна из самых распространенных основ для создания полимерной оптики – акрилаты, обладает возможностью фотополимеризации, а также придания материалу различных эксплуатационных свойств, путем допирования мономерной смеси функциональными добавками. В том числе возможно повышение термических и механических свойств матрицы, при введении углеродных наночастиц – астраленов [2].

В ходе исследования была разработана двухэтапная методика модификации частиц астраленов, включающая окисление в условиях межфазного катализа, с последующим присоединением органических заместителей к поверхности частиц, путем взаимодействия частиц с диазониевой солью. Полученные модифицированные частицы астраленов диспергировались ультразвуком. Суспензия вносилась в смесь трех акрилатных мономеров (один из которых способен образовывать сетчатые структуры) и фотоинициатора Irgacure 784. Полимеризация осуществлялась излучением лазера с длиной волны 532 нм.

Влияние частиц астраленов на процесс полимеризации исследовано при помощи ИК-спектроскопии по уменьшению интенсивности полосы поглощения  $1640\text{ см}^{-1}$ , характерной для связи  $\text{C}=\text{C}$ . Термические свойства полимерных композитов исследованы методом термогравиметрии, при нагреве образцов до  $900^\circ\text{C}$  в токе азота, тепловые эффекты исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии, механические свойства изучены методом «сжатие-восстановление» при различных условиях нагружения. Процент сетчатой структуры в массе образцов установлен путем обработки образцов композита в хлорированных углеводородах, с целью удаления остаточных мономеров и линейных полимеров. Прозрачность полученных композитов исследована при помощи УФ-спектроскопии. Также изучена линейка композитов, подвергшаяся термической обработке после полимеризации, путем нагрева в токе азота до  $200^\circ\text{C}$ .

Установлено, что двухэтапная обработка частиц астраленов позволяет снизить долю аморфного углерода в структуре, а также присоединить заместители, способствующие диспергированию частиц в среде мономеров. Модифицированные частицы астраленов оказывают незначительное влияние на процесс фотополимеризации акрилатов, повышают термические и механические свойства полимерных композитов, не снижают прозрачность образцов, по сравнению с исходным сополимером. Последующая термическая обработка приводит к увеличению сшивки полимерной матрицы, что оказывает заметное влияние на свойства получаемых материалов.

### Литература

1. Burunkova, J.A. Influence of gold nanoparticles in polymer nanocomposite on space-temporal-irradiation dependent diffraction grating recording // Polymer. - 2021. - Vol. 214. - Pp. 123240
2. Бурункова, Ю. Э. Разработка нанокompозитов с целью повышения устойчивости оптических систем роботизированных установок контроля пожарного состояния объектов в условиях высокого теплового излучения // Научные аспекты техносферной безопасности-2023 : Санкт-Петербург: СПбУ ГПС МЧС России, 2023. – С. 106-109. – EDN RJPMOS.





## Новационный метод синтеза высокодисперсного карбоната кальция

*Тихонравов А.А.*

*Студент, 3 курс специалитета*

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

*E-mail: a.tikhonravov@bk.ru*

В настоящий момент, согласно данным Министерства промышленности и торговли РФ, развитие химической промышленности тесно связано с импортозамещением [1], что вызвано совокупностью множества внешних факторов, которые негативно влияют на стоимость товаров [2]. Одним из таких направлений является производство синтетический карбонат кальция (высокодисперсный карбонат кальция).

С целью решения проблемы, связанной с производством отечественного карбоната кальция, разрабатывается методика синтеза получения высокодисперсного карбоната кальция, путем создания устойчивой коллоидной системы конденсационным методом.

Первый этап – приготовление двухкомпонентного раствора, состоящего из гидроксида кальция и сахарозы. Применение олигосахарида в процессе образования продукта необходимо для замедления процесса коагуляции, что положительно влияет на размер частиц [3].

Следующий этап проводили в реакторе, под действием низкочастотного виброакустического воздействия протекает процесс карбонизации. В реактор отбиралось 50 мл раствора, полученного ранее. Далее в реактор погружали вибропоршень, который вводит низкочастотное воздействие (15 Гц), вследствие чего протекает массообменный процесс, в котором матричный раствор насыщается подаваемым углекислым газом. Газация вызвана возникающими турбулентными потоками, увеличивающими площадь границы раздела фаз и обеспечивающими равномерное перемешивание [4].

Исходя из полученных данных, средний размер частиц химически осажденного мела составляет 2,650 мкм, что соответствует высокому классу дисперсности (рис.1).

### Статистика (объём) - undersize

Название	D10 [µm]	D50 [µm]	D90 [µm]	Средний размер [µm]	Диапазон
Среднее значение	0,8382	2,650	5,038	2,983	1,585
Стандартное отклонение	0,00629	0,00439	0,02587	0,00761	0,009
Отн. стандартное отклонение	0,75	0,17	0,51	0,26	0,59

Рисунок 1. Распределение размеров частиц по объему анализируемой пробы.

Новация методики синтеза заключается в применении низкочастотного виброакустического воздействия совместно с конденсационным типом процесса образования коллоидной системы, что снижает энергозатраты на создание продукта, и как следствие на себестоимость. Из результатов следует, что представленная методика не уступает, по своим характеристикам, перед существующими методами.

*Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.*

### Литература

1. Минпромторг России. [Электронный ресурс]: <https://minpromtorg.gov.ru/docs/c32a4515-34c9-4b16-8d48-4282454a5aa0>
2. Попова И.Н., Сергеева Т.Л. ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ В СОВРЕМЕННОЙ РОССИИ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ // Beneficium. 2022. №2 (43).
3. Влияние комплекса несахаров свеклосахарного производства на свойства карбонатных суспензий / Н. Г. Кульнева, А. И. Шматова, М. В. Журавлев, Л. П. Бондарева // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2012. – № 4(54). – С. 120-124.
4. Устройство для акустической интенсификации физико-химических процессов в жидких растворах: пат. 213619 Рос. Федерация № 2022111486; заявл. 27.04.2022; опубл. 19.09.2022.





## Оценка физико-механических характеристик полимерного композиционного материала на основе полилактида и гидроксиапатита кальция для 3D-печати

*Тобонова Т.И., Тимофеева Н.Ф.*

*Студент, 5 курса специалитета*

*Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,  
институт естественных наук, химическое отделение Якутск, Россия*

*E-mail: [tatiana.tobonova24@mail.ru](mailto:tatiana.tobonova24@mail.ru)*

Полилактид в настоящее время является одним из ведущих биodeградируемых материалов, применяемых в медицинских целях. Используя 3D-технологии и биodeградируемые полимерные композиты, разработка различных систем крепления для остеосинтеза костей человека и животных представляет собой актуальный и перспективный метод.

Объектами исследования являются полилактид марки 4043D «Nature Works» (США), агрегатное состояние - гранулы белого цвета, плотность – 1,238 г/см<sup>3</sup> и гидроксиапатит кальция Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> (Aromarti, Россия, Zhejiang Cathaya Light Products, Китай) – белый порошок, без запаха, твердость по шкале Мооса - 5.

Технология переработки материала была отработана с помощью экструдера Plastograph EC Plus (Brabender, Германия). Полилактид и гидроксиапатит кальция предварительно сушили в течение 3-х часов при температуре 80 °С в печи «ЭКРОС» ПЭ-0041 (Россия), с последующим перемешиванием в растворе хлороформа в соотношении ПЛА : ГАК 80 масс. %:20 масс. %. Из полученной массы экструдировали филаменты с диаметром 1,75 мм. Образцы для испытаний представляют собой лопатки из чистого экструдированного ПЛА, распечатанного ПЛА на 3D-принтере «AnyCubic Mega X» (Anycubic, Китай) методом FDM с диаметрами печатающей нити 0,1 и 0,2 мм с заполнением 60%, 80%, 100%, а также образцы распечатанного композита на основе ПЛА и ГАК с 100% заполнением согласно ГОСТ 11262-2017 [1].

Исследования физико-механических свойств образцов проводились на испытательной машине «Autograph» (Shimadzu, Япония), при комнатной температуре, скорость движения подвижных захватов - 5 мм/мин.

Термодинамические свойства испытали методом дифференциальной сканирующей калориметрии DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия) (погрешность не более +0,1%).

Структурные свойства исследовали методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием на ИК-спектрометре 7000 FT-IR (Varian, США) и сканирующей электронной микроскопией «JEOL JSM-7800F» (JEOL, Япония).

Выяснено, что чистый филамент диаметром 0,1 мм и с заполнением в 80% обладает оптимальными характеристиками для 3D-печати. Также при добавлении наполнителя ГАК параметры предела прочности при 25% деформации и модуля упругости увеличиваются на 16 и 33 % соответственно [2,3].

Исследование методом ДСК показало, что исходный ПЛА обладает двумя эндотермическими пиками в диапазоне от 61 до 65 °С, соответствующими температуре стеклования, и от 144 до 155 °С, соответствующими температуре плавления. Кроме того, в диапазоне от 100 до 130 °С наблюдается экзотермический пик кристаллизации. На графике композита отмечается один экзотермический пик кристаллизации в интервале от 100 до 115 °С и два эндотермических пика в диапазонах от 59 до 62 °С и от 144 до 156 °С, соответствующих пикам стеклования и плавления. Следует отметить, что степень кристалличности композита повысилась до 24 %.

ИК-спектры исходного ПЛА фиксируют фрагменты, характерные модам полилактида. На ИК-спектрах композита ПЛА/ГАК видно, что при введении наполнителя в ПЛА не образуются новые пики.

### Литература

1. ГОСТ 11262-80-2017. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. Общие требования. – М.: Издательство стандартов, 2018 – 24 с.





## Олефин-селективные гибридные мембраны на основе полиоктилметилсилоксана и наночастиц серебра

Токарев П.О., Грушевенко Е.А., Баженов С.Д.

Аспирант, 1 год обучения

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук,  
Москва, Россия

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

Актуальной задачей развития мембранной науки является разработка мембран для разделения этан-этиленовых смесей в качестве альтернативы к существующим энергоёмким процессам. Подходящий материал должен обеспечивать гидрофобность, высокую проницаемость по целевым компонентам и сорбционную селективность. Данные требования удовлетворяют гибридные мембранные материалы на основе полиоктилметилсилоксана (ПОМС) и наночастиц серебра. ПОМС обладает высокой газопроницаемостью по целевым газам ( $P$  (этан) = 1200 Баррер;  $P$  (этилен) = 1000 Баррер). Данная работа посвящена разработке гибридной мембраны на основе ПОМС и наночастиц Ag и исследованию её разделительных свойств при разделении газовой смеси этилен/этан.

Синтез гибридных мембран осуществлялся *in-situ* по методике, разработанной ранее в ИНХС РАН, в основе которой лежит реакция гидросилилирования [1]. Для диспергации наночастиц Ag в матрице мембраны, в полимерный раствор вводили тетрафторборат серебра в виде сухой соли и диспергировали в течение 15 минут в ультразвуковой ванне. Предположительный механизм реакции:



На основании данных РФА установлено, что в пленке мембранного материала образуются наночастицы Ag размером 8 нм. Было показано, что с увеличением количества полиметилгидросилоксана в реакционной смеси позволяет увеличить количество наночастиц серебра, образованных в ходе реакции, которое качественно контролировали по растворению осадка и потемнению раствора. Также обнаружено, что при 4,5 кратном избытке Si-H связей наблюдается улучшение механических свойств мембраны.

Анализ взаимодействия исходной мембраны ПОМС и гибридной мембраны ПОМС-Ag и компонентов газовой смеси был проведен на основании измерения равновесной сорбции этилена и этана в материалах. Показано, что введение наночастиц серебра позволяет почти в 3,5 раза увеличить величину сорбции этилена при сохранении сопоставимой величины сорбции этана. Транспортные свойства полученных мембранных материалов были определены при разделении бинарной смеси, содержащей 20% об. этилена. Продемонстрировано, что для активации наночастиц Ag в гибридной мембране требуется их предварительная активация в токе этилена. На основании полученных данных установлено, что в сравнении с исходной мембраной ПОМС, для которой нет специфической селективности по этилену, введение наночастиц Ag позволяет достигнуть селективности разделения смеси этилен/этан равной 3, что является достаточной величиной для положительного концентрирования этилена. Это доказывает, что гибридная мембрана на основе ПОМС и наночастиц серебра перспективна для разделения предельных и непредельных углеводородов и дальнейшее её улучшение посредством введения большего числа серебра позволит добиться высокого значения разделения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, номер проекта 20-58-56026.

### Литература

1. Grushevenko E. A. et al. Hydrophobic Ag-Containing Polyoctylmethylsiloxane-Based Membranes for Ethylene/Ethane Separation in Gas-Liquid Membrane Contactor // *Polymers*. – 2022. – V. 8. – Art. 1625.



**Контроль потока фтористого водорода методом титрования плавиковой кислоты****Тренина А.В., Сергин Д.В., Шелан В.А.***Инженер-исследователь**Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский Федеральный Ядерный Центр - Всероссийский НИИ технической физики имени академика Е.И.**Забабахина», Снежинск, Россия**E-mail: [dep5@vniitf.ru](mailto:dep5@vniitf.ru)*

К содержанию кислорода в солевых расплавах предъявляются особые требования, в виду влияния кислорода на окислительно-восстановительного потенциал системы. Существующие на данный момент методы не позволяют его определить с точностью до 50 ppm. Одним из перспективных методов определение кислорода является метод гидрофторирования. Сложность работы с газом HF обуславливается его высокой химической коррозионной активностью и отсутствием на рынке устройств контроля потока газа HF в пределах 40 мл/мин для лабораторных исследований.

Целью работы является разработка способа контроля потока фтористого водорода на уровне  $\approx 40 \pm 10$  мл/мин. Газообразный фтористый водород обладает высокой способностью растворения в воде, в связи, с чем изменяется её кислотность. Определение наличия ионов фтора в воде возможно с помощью кислотно-основного титрования плавиковой кислоты раствором гидроксида натрия. Для подбора индикатора определили точку эквивалентности, находящуюся в  $pH=7,03$  наиболее подходящие индикаторы: бромтимоловый синий и лакмус. Бромтимоловый синий было решено использовать дальше из-за яркого перехода цвета из желтого в синий в диапазоне определения pH от 5,8-7,6. Зная время пропускания газа через воду и концентрацию кислоты в растворе после проведения эксперимента, можно определить скорость потока фтористого водорода.

Для проведения экспериментов была разработана газовая система, позволяющая получать смесь газов HF и He. Проведена серия экспериментов по контролю параметров потока газа HF в зависимости от влияния изменения температуры от 19 °C до 25 °C, избыточного давления в баллоне от 0,03 кгс/см<sup>2</sup> до 0,3 кгс/см<sup>2</sup> соответственно и положении регулировочного вентиля от 10 ° до 40 ° при постоянном времени пропускания газа через воду а течении 20 минут. Полученный поток фтороводорода составил от 1100 л/мин до 30 мл/мин.

Из проведенных выше экспериментов выбрали оптимальные параметры для требуемого потока газа HF и добавили газ носитель - гелий, для определения его влияния на работу системы и на метод титрования. Гелий - инертный газ, который не влияет на качество растворения газа фтористого водорода в воде и не меняет ее кислотность. Дальнейшие эксперименты проводили при температуре баллона 19 °C, давлении 0,03 кгс/см<sup>2</sup> и открытием регулировочного вентиля на 10 °, пропускали смесь газов через воду объемом 1,5 л. Поток газа носителя (He) контролируется и устанавливается с помощью ротаметра, скорость потока изменяли от 70 до 200 мл/мин, изменение концентрации фтор-ионов в растворе варьировалось в пределах  $0,025 \pm 0,018$  моль/л. Таким образом оптимальный поток фтороводорода в 42 мл/мин удалось достичь при потоке газа носителя на уровне 150 мл/мин, что соответствует заданным значениям.

Таким образом, разработана газовая система, при помощи которой, удалось достичь требуемого потока газа фтористого водорода. Метод титрования, использованный в работе, позволяет определить и контролировать поток фтористого водорода.





**Повышение предельной растворимости в сплавах Al-РЗМ при механическом легировании**  
**Трошкова О.В.**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», кафедра металловедения цветных металлов, Москва, Россия*

*E-mail: [m2001120@edu.misis.ru](mailto:m2001120@edu.misis.ru)*

Алюминиевые сплавы активно используются в авиа- и автомобилестроении ввиду удачного сочетания легкости и хороших механических свойств. Однако ввиду развития технологий уровень прочностных характеристик промышленных алюминиевых сплавов не всегда достаточен для решения актуальных конструкторских задач. Хорошим способом повышения характеристик алюминиевых сплавов является легирование редкоземельными металлами (РЗМ). Среди эффективных РЗМ можно выделить Er [1], Yb [2], Ce [3]. В равновесном состоянии РЗМ обладают низкой растворимостью в алюминии.

В данной работе повышение предельной растворимости редкоземельных металлов (РЗМ) в алюминии осуществлялось с целью - значительно улучшить механические характеристики алюминиевых сплавов, такие как прочность, коррозионную стойкость, твердость и пластичность. В данном докладе будут представлены результаты исследования растворимости РЗМ в алюминии при механическом легировании. В качестве материала сравнения был выбран сплав Al-Zr.

Механическое легирование обеспечивает большую неравновесную растворимость элементов в твердом растворе по сравнению с ускоренной кристаллизацией в связи с интенсивной пластической деформацией которая лежит в основе процесса механического легирования. Повышенная концентрация дефектов создает благоприятные условия для диффузии элементов и их взаимодействия с матрицей сплава, что способствует большей неравновесной растворимости элементов в твердом растворе.

В качестве объектов исследования были выбраны двухкомпонентные сплавы на основе алюминия (ат. %) Al-1.4 %Er, Al-1.2 %Yb, Al-1.5 %Ce, Al-1.5 %Y Al-1.5 %Zr. В качестве исходных веществ использовали лигатуры и алюминий марки А99. Для получения композиционных материалов был использован метод механического легирования в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 400.

Методом рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа исследовали структуру гранул, полученных при механическом легировании. Помимо твердого раствора (Al) в гранулах наблюдали нерастворённые частицы интерметаллических фаз: в сплаве Al-1.5%Ce фаза Al<sub>4</sub>Ce, в сплаве Al-1.2%Yb фаза Al<sub>3</sub>Yb, в сплаве Al-1.4%Er фаза Al<sub>3</sub>Er. Был проведен микроструктурный анализ гранул в рамках которого определили, что размер гранул уменьшается с увеличением времени размола и после 20 ч обработки во всех сплавах составляет 20 - 80 мкм.

Таким образом, в работе проанализированы микроструктура, фазовый состав и состав твердого раствора гранул, формирующихся в сплавах Al-РЗМ в зависимости от времени механического легирования. Решение проблем исследования гарантирует формирование научных основ разработки новых алюминиевых сплавов, удовлетворяющих релевантным запросам металлургии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-19-00791).*

**Литература**

- 1.S.P. Wen, K.Y. Gao, Y. Li, H. Huang, Z.R. Nie, Scr. Mater. 65, 592–595(2011).
- 2.R.Y. Barkov, O.A. Yakovtseva, O.I. Mamzurina, I.S. Loginova, S. V. Medvedeva, A.S. Proviryakov, A. V. Mikhaylovskaya, A. V. Pozdniakov, Phys. Met. Metallogr. 121, 604–609 (2020).
- 3.A.V. Mikhaylovskaya, A.A. Kishchik, A.D. Kotov, O.V. Rofman, N.Y. Tabachkova, Mater. Sci. Eng. A. 760, 37–46 (2019).





## Микроскопическое исследование структуры стеклоприпоечного композита на основе свинцовобратного стекла и титаната свинца в качестве наполнителя

Удинцева Я.Е.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: [yana.udinceva@list.ru](mailto:yana.udinceva@list.ru)

Стеклокомпозитные припои применяют для спаивания деталей летательных аппаратов, электровакуумных приборов, пьезодатчиков и корпусов интегральных схем. Стеклоприпоечные композиты представляют собой композиционные материалы, состоящие из легкоплавкого стекла в качестве матрицы и кристаллического или аморфного наполнителя, различные комбинации которых способны изменять и контролировать эксплуатационные качества припоя. Одной из важнейших характеристик припоя является коэффициент термического линейного расширения, который можно варьировать, изменяя массовое соотношение стекло-наполнитель или степень помола наполнителя. В работе [1] описаны взаимосвязи гранулометрических характеристик наполнителя и коэффициента термического линейного расширения и растекаемости припоечного композита на основе свинцовобратного стекла и титаната свинца. Однако структура спаев данного композита не была исследована.

В данной работе методами оптической микроскопии проведено изучение структуры стеклоприпоечных композиций на основе свинцовобратного стекла марки ЛС 113 [2] и титаната свинца в качестве наполнителя. Структуру спая исследовали на предмет нарушения сплошности, наличие трещин, возникающих на границе материалов с разным значением ТКЛР, растворения наполнителя в агрессивной стекломассе, характера распределения частиц наполнителя в матрице стекла. Исследования проводили на оптическом микроскопе Olympus BX51 для двух видов образцов материала: неспеченного материала (порошка композита) – в поляризованном свете с использованием иммерсионных жидкостей; и шлифа спеченного композита – в просвечивающем режиме в неполяризованном свете.

По итогам микроскопического исследования выявлены особенности распределения частиц наполнителя в матрице стекла: повышенная склонность к агрегации при термической обработке, отсутствие растворения частиц титаната свинца в среде размягченного свинцовобратного стекла и изменения их формы и размера. Отмечено отсутствие нарушений сплошности материала, а также трещин, которые могли возникнуть из-за существенной разности в значениях ТКЛР матрицы и наполнителя.

*Выражаю особую благодарность моему научному руководителю Спиридонову Юрию Алексеевичу, к.т.н., доценту и Сигаеву Владимиру Николаевичу, д.х.н., профессору, зав. кафедрой Химической технологии стекла и ситаллов за значимые замечания и важнейшие советы при проведении исследования.*

### Литература

1. Чакветадзе Д. К., Спиридонов Ю. А., Савинков В. И., Карпов Е. Н., Зинина Э. М., Сигаев В. Н. Влияние гранулометрического состава титаната свинца на ТКЛР легкоплавких стеклокомпозиционных материалов для вакуум-плотного низкотемпературного спаивания изделий из корунда // Стекло и керамика. 2017. Т. 90, № 5. С. 34-37. УДК 666.1.001.5
2. ТУ 592960-013-02066492-2015 “Легкоплавкое припоечное стекло марки ЛС113. Технические условия”





**Биосовместимые пористые композиционные материалы  
на основе альгината-поливинилпирролидона-карбонатгидроксиапатита**  
**Форысенкова А.А.<sup>1</sup>, Трофимчук Е.С.<sup>2</sup>, Егоров А.А.<sup>1</sup>, Антонова О.С.<sup>1</sup>, Фадеева И.В.<sup>1</sup>**

Аспирант, 4 курс

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

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

В настоящее время в области медицинского материаловедения активно ведутся разработки материалов, удовлетворяющих требованиям регенеративной медицины [1]. Регенеративный подход основан на том, что организм может самостоятельно восстанавливать поврежденные ткани при создании соответствующих условий [1,2], в хирургии костной ткани – это заполнение костного дефекта матриксом – носителем клеточных культур и факторов роста, необходимых для регенерации. Для таких задач материалы должны обладать высокой пористостью для пролиферации и миграции клеток вглубь материала, достаточной механической прочностью. В настоящей работе представлен композиционный материал, который потенциально может применяться в данной области. Полимерная матрица, представленная сочетанием поливинилпирролидона (ПВП) и альгината натрия (Алг), биосовместима и биорезорбируема. Минеральный компонент композита – карбонатгидроксиапатит (КГА) – является близким по своему составу к минеральной составляющей костной ткани [2].

Получены пористые композиционные матриксы (далее ПАК) с полимерной матрицей из Алг и ПВП и минеральным наполнителем КГА. КГА был синтезирован *ex situ* и охарактеризован методами рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. Были исследованы реологические свойства исходных композиционных гелей, методом СЭМ – микроструктура материалов, гидростатическим взвешиванием – пористость, были измерены механическая прочность материалов при сжатии.

По данным РФА и ИК-спектроскопии, полученный КГА имеет структуру апатита без примесей других фаз, являясь при этом КГА смешенного А,Б-типа.

Измеренные кинематическая и динамическая вязкости гелей смеси полимеров и композиционных гелей показало, что введение порошка КГА в количестве до 40 %мас. приводит к снижению вязкости. Введение 50 %мас. КГА вновь приводит к увеличению вязкости. Микроструктура композитов альгинат-поливинилпирролидон-КГА (далее ПАК) представлена разноориентированными макропорами сложной формы. Частицы КГА распределены в стенках пор. При сжатии поры без разрушения приобретают единую ориентацию в направлении, перпендикулярном направлению сжатия. Композиты ПАК имеют пористость 70–95 об. % в зависимости от содержания КГА: 10 мас. % КГА – 95 об. %, 40 мас. % КГА – 70 об. %, 50 мас. % КГА – 85 об. %. Характер кривой сжатия, модуль сжатия, предельное напряжение, необходимое для сжатия образцов на 80%, не значительно меняются для композитов с содержанием КГА от 0 до 30 %мас. При содержании КГА 50 мас. % данные показатели увеличиваются на порядок. Кривые образцов с содержанием КГА 40 и 50 мас. % имеют площадку, соответствующую уплотнению материала.

МТТ-тест и испытания *in vitro* показали, что материалы ПАК не являются токсичными, а спустя сутки культивирования стволовых клеток зуба на поверхности материала наблюдается значительная их пролиферация.

#### Литература

1. Yu, Y., Wang, Q., Wang, C., Shang, L. Living materials for regenerative medicine// Engineered Regeneration. 2021. V. 2. PP. 96-104.
2. Safronova, T. V. Inorganic materials for regenerative medicine// Inorganic Materials. 2021. V. 57. Iss. 5. PP. 443-474.





## Подбор ускорителей вулканизации и их влияние на свойства резин на основе эписхлоргидринового каучука марки Hydrin T6000

*Халдеева А.Р.*

*Младший научный сотрудник*

*Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия*

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

Наиболее важным компонентом вулканизирующей системы является ускоритель, т.к. с помощью ускорителя, в присутствии активаторов, чаще всего добиваются изменения в широких пределах скорости вулканизации, характера процессов формирования и структуры сетки, а следовательно, и свойств вулканизата [1]. Безусловно, оптимальный комплекс свойств вулканизатов достигается при использовании вулканизирующих систем из двух и более ускорителей вулканизации.

В представляемой работе было исследовано влияния двойных и тройных систем ускорителей вулканизации на вулканизационные характеристики резиновых смесей, структурные параметры пространственной сетки и физико-механические свойства резин на основе эписхлоргидринового каучука (ЭХГК) марки Hydrin T6000. В качестве агента вулканизации использовали серу, а в качестве ускорителей вулканизации применены тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД), N,N'-дифенилгуанидин (ДФГ) и 2-меркаптобензотиазол (МБТ). Ускорители вводили в резиновую смесь в виде двойных и тройных систем: ТСУ - тиурамовая (0.5-1.5 масс. ч. ТМТД и 1.5 масс. ч. МБТ); ГСУ - гуанидиновая (0.5-1.5 масс. ч. ДФГ и 1.5 масс. ч. МБТ); ТГСУ - тиурамо-гуанидиновая (0.5-1.5 масс. ч. ТМТД, 0.5-1.0 масс. ч. ДФГ и 1.5 масс. ч. МБТ). Выбор ускорителей вулканизации основан на возможности получения вулканизационной пространственной структуры разной сульфидности. Всего составлено 12 рецептур резиновых смесей. Резиновые смеси были изготовлены смешением на вальцах См 350 150/150 при температуре ~60 °С в течение 30 мин.

Анализ вулканизационных характеристик резиновых смесей и структурных параметров пространственной сетки показал, что резиновые смеси с ТГСУ по значениям максимального крутящего момента и скорости вулканизации близки к ТСУ, а по значениям минимального крутящего момента к ГСУ и характеризуются меньшим временем оптимума вулканизации, т.е. обеспечивают ускоренный процесс образования пространственной сетки вулканизата. Также за счет образования поперечных связей различной сульфидности ТГСУ способствует образованию более густой пространственной сетки, большим количеством поперечных связей и меньшей молекулярной массой, чем ТСУ и ГСУ.

Результаты исследования физико-механических свойств резин показали, что вулканизаты с более густой вулканизационной сеткой (ТСУ, ТГСУ) характеризуются высокими значениями условного напряжения при 100 % удлинении, высокой морозостойкостью при минус 55 °С и лучшей стойкостью в среде СЖР-3. А вулканизаты с ГСУ обладают более высокими значениями относительного удлинения при разрыве за счет образования полисульфидных связей. Наилучшим комплексом свойств обладают вулканизаты, содержащие 1.5 масс. ч. МБТ, 0.5 масс. ч. ДФГ и 0.5-1.0 масс. ч. ТМТД.

Таким образом, использование тройной системы ускорителей вулканизации позволяет получать вулканизаты с высокой морозостойкостью, маслостойкостью и комплексом физико-механических свойств благодаря формированию вулканизационной структуры поперечных связей различной сульфидности и определенной густоты.

*Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ №122011100162-9, FWRS-2021-0004 с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН.*

### Литература

1. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров. 2-ое изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1981. 376 с.





## Синтез и свойства биоактивных трикальцийфосфатов, допированных катионами стронция и меди

Харовская М.И.<sup>1</sup>, Лебедев В.Н.<sup>1</sup>, Дейнеко Д.В.<sup>1,2</sup>

Студентка, 5 курс специалитета

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

<sup>2</sup>Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения  
ФИЦ КНЦ РАН, Анатиты, Россия

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

Соединения на основе трикальцийфосфата  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> представляются перспективными для использования в костной инженерии, а именно, в регенеративном подходе, предполагающем постепенную биодеградацию имплантата и последующее восстановление нативной костной ткани человека. Введение в структуру фосфата кальция различных катионов металлов позволяет придавать новые свойства веществам. В работе [1] была исследована система Ca<sub>10.5-x</sub>Sr<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>, которая показала высокие показатели биосовместимости и остеокондуктивности, что было объяснено присутствием катионов Sr<sup>2+</sup> в структуре. В связи с этим возникает интерес дополнительного введения ионов Cu<sup>2+</sup> в структуру Ca<sub>10.5-x</sub>Sr<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> для получения выраженных антибактериальных свойств.

В рамках работы было синтезировано и изучено 10 образцов состава Ca<sub>9.5-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5$ ). Вещества были синтезированы методом твердофазного высокотемпературного синтеза, который включал в себя первую стадию кальцинации при 500°C и две стадии отжига при 900°C. Анализ порошковой рентгеновской дифракции показал, отсутствие примесных фаз и принадлежность образцов к структурному типу  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Биологический анализ образцов показал высокую антибактериальную активность по отношению к патогенным штаммам *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Исследование образцов на цитосовместимость, проводили на клеточных линиях МСК (мезенхимальные стромальные клетки) и остеобластов. По отношению к остеобластам цитотоксичность образцов оказалась меньше и при повышении концентрации вещества оставалась умеренной.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-10007).

### Литература

1. Fadeeva I. V., Deyneko D. V., Forsyenkova A. A., Morozov V. A., Akhmedova S. A., Kirsanova V. A., Sviridova I. K., Sergeeva N. S., Rodionov S. A., Udyanskaya I. L., Antoniac I. V., Rau J.V. Strontium Substituted  $\beta$ -Tricalcium Phosphate Ceramics: Physicochemical Properties and Cytocompatibility. *Molecules* 2022, 27, 6085.



## Влияние N-цианогуанидина на процесс отверждения бензонитрилсодержащих фталонитрильных мономеров

Часовских А.А., Морозов О.С., Терехов В.Е.

Студент, 5 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)

Процесс отверждения фталонитрильных смол технологически разделяется на два этапа: отверждение – нагрев смеси мономеров до 180-190 °С, с получением слабо сшитого форполимера, состоящего в основном из полиизоиндолиновых цепочек, и постотверждение, который подразумевает нагрев и длительную выдержку полимера при более высоких температурах (270-350 °С), с образованием трехмерносшитой структуры, содержащей полиизоиндолиновые, фталоцианиновые и триазиновые фрагменты. Также известно, что фталонитрильные мономеры, содержащие бензонитрильную группу, могут выступать в качестве активных разбавителей – веществ, способных понижать температуру плавления всей смеси одновременно вступая в реакцию поликонденсации. Так в работе [1] была продемонстрирована возможность сополиконденсации бензонитрилов с фталонитрилами с образованием триазиновых структур.

Ранее в ходе нашей работы был выполнен синтез нового мономера 4-(3-цианофенокси)фталонитрила (м-ЦФН), и проведено сравнение термо-механических свойств изготовленных из составов на его основе пластиков с аналогичными 4-феноксифталонитрилом (ФФН) и 4-(4-цианофенокси)фталонитрилом (п-ЦФН), отвержденных при различных температурах (270–375 °С). В ходе анализа постотвержденных пластиков методом ДМА было выявлено, что бензонитрильные группы вступают в реакцию сополиконденсации уже при 270 °С. Однако ни в одном из пластиков температура стеклования не достигла величины температуры постотверждения, что является важным техническим условием при изготовлении полимерных композитов. Поскольку процесс постотверждения фталонитрильных смол является долгим процессом (24–48 ч.), подход уменьшения скорости нагрева для достижения более глубокой конверсии реакции и, соответственно, более высокой температуры стеклования является технологически и экономически невыгодным. В качестве альтернативы мы предлагаем применение химической модификации состава путем добавления N – цианогуанидина, который может вступать в реакцию с цианогруппой с образованием триазиновых структур, способных к дальнейшему отверждению.

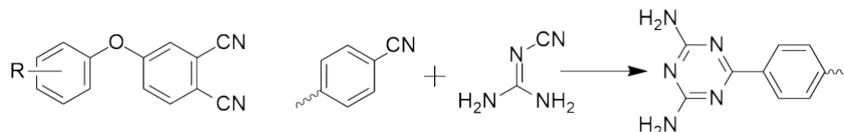


Рисунок 1. Общая формула мономеров и реакция между N-цианогуанидином и бензонитрильной группой. R = H, пара-CN (п-ЦФН), мета-CN (м-ЦФН)

Таким образом, целью нашей работы является химическая модификация составов, содержащих вышеуказанные мономеры N-цианогуанидином, а также изучение условий начала реакции поликонденсации бензонитрильных групп.

Для оценки влияния N-цианогуанидина на степень сшивки, были оценены температуры стеклования пластиков методом ДМА. Для сравнения скорости протекания реакции поликонденсации и технологического окна для каждого из составов были проведены реологические испытания.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00449.

### Литература

[1] V.E. Terekhov, V.V. Aleshkevich, E.S. Afanaseva, S.S. Nechausov, A.V. Babkin, B.A. Bulgakov, A.V. Kerpan, V.V. Avdeev Reactive and Functional Polymers, 139, 34–41. (2019)



## Получение поликомпозиционных гидрогелевых чернил для 3D-печати на основе полисахаридов агара и хитозана

*Шевякова Е.И., Захарова В.А., Кильдеева Н.Р.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», Москва, Россия*

*E-mail: [kate.shevyakova.2002@mail.ru](mailto:kate.shevyakova.2002@mail.ru)*

Аддитивные технологии включают в себя совокупность процессов, способствующих быстрому прототипированию цифровой модели в конечное изделие, в том числе и на полимерной основе. С развитием экструзионной 3D-печати и появлением DIW технологий, появилась возможность использования в качестве печатных «чернил» высоковязких растворов или биополимерных гидрогелей [1]. Биополимеры зарекомендовали себя в качестве биосовместимых, химически универсальных и функциональных соединений, а гидрогелевые структуры на их основе, позволяют напечатанной высокогидратированной структуре имитировать мягкую ткань и обеспечивать непрерывное поступление питательных веществ. При совмещении ряда биополимеров, можно получить конечные изделия обладающих рядом преимуществ перед нативными системами. Так система на основе полисахаридов агара и хитозана обеспечивает формирование гидрогелевых изделий повышенной упругости, обладающих собственной биологической активностью. А включение генепина в биополимерные чернила способствует образованию устойчивых водонерастворимых сшитых пространственных структур с полисахаридом хитозаном.

Целью данного исследования является создание поликомпозиционных гидрогелевых чернил на основе агара и хитозана, структурированных природным сшивающим агентом ковалентного типа - генепином, и изучение их свойств, а также разработка технических подходов для экструзионной 3D-печати.

В качестве объектов исследований были выбраны водные горячие растворы агара с концентрацией 3,5 масс. % и 2 %-ые уксуснокислые растворы хитозана концентрации, а также водные растворы генипина, подобранные в мольном соотношении к аминогруппам хитозана.

В ходе выполнения работы были изучены кривые охлаждения как исходного 3,5 % раствора агара в широком диапазоне значений pH (от 1 до 7 ед.), так и в присутствии уксуснокислого хитозана в различном мольном соотношении (1:0,25; 1:0,5; 1:0,7, 1:3) с использованием метода камертонной вибрации. На основании полученных кривых, представленных в координатах Аррениуса, получены значения энергии активации следующих процессов:  $E_{a1}$  - вязкого течения;  $E_{a2}$  - процесса гелеобразования, а также значения температуры гелеобразования исследуемых систем. Исследованы кинетики изменения оптической плотности и динамической вязкости в уксуснокислых растворах хитозана и системы агар-хитозан в процессе взаимодействия с генепином, со степенью сшивки 0,0032 моль/моль, при  $T = 60 \pm 0,5$  °C. Влияние генепина на структуру полимерной системы оценивали методом Фурье-ИК спектроскопии. Определены оптимальные параметры экструзионной поршневой 3D-печати гидрогелевых структур типа «решетка» на установке компании (PharmPrint, Россия).

Такой подход к адаптации гидрогелей на основе системы агар/хитозан-генепин открывает новые возможности для проектирования и производства трехмерных тканевых 3D-конструкций, обладающих улучшенными биомеханическими и биоактивными свойствами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-23-00390.*

### Литература

1. Liu C. et al. Hydrogel prepared by 3D printing technology and its applications in the medical field //Colloid and Interface Science Communications. – 2021. – Т. 44. – С. 100498.





**Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиций в системе  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Yb}_2\text{O}_3$  с использованием оксида циркония в качестве катализатора кристаллизации аморфной фазы**

**Шибakov И.А.**

*Аспирант, 3 год обучения*

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения*

*им. А.Г. Мерджанова, Черноголовка, Россия*

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

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]. Одной из причин уменьшения высокотемпературной прочности нитридкремниевой керамики является остаточная аморфная пленка, которая всегда присутствует между соседними зёрнами  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и играет ключевую роль при разрушении материала при высокой температуре. Известно, что компонентом, повышающим термические и химические свойства стекол, является  $\text{ZrO}_2$ , который, кроме того, выполняет функции катализатора кристаллизации стекол многих алюмосиликатных систем [2]. Целью данной работы являлось изучение влияния содержания оксида циркония на процесс получения СВС композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Yb}_2\text{O}_3$  и фазовый состав продуктов синтеза.

Для синтеза композиционных порошков использовался СВС реактор объемом 30 литров. Рабочее давление синтеза составляло 4 МПа. Состав исходной шихты включал следующие компоненты: Si (21, 23, 25 и 27 масс. %),  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  (0,5 – 2 масс. %),  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Оксид иттербия рассчитывался так, что его количество во вторичной фазе составляло 16 масс. %.

Изучено влияние оксида циркония на температуру горения реакционных смесей. Установлено, что оксид циркония не влияет на температуру горения. Состав вторичных фаз в композиции с содержанием  $\text{ZrO}_2$  0,5 – 2 масс. % и температуре 1600 °С представлен моносиликатом иттербия ( $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ ), четвертичным оксинитридом кремния-иттербия ( $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ ) и  $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$ . При температуре порядка 2100 °С вторичные фазы представлены только оксинитридом и  $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$ . Соединение  $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$  как спекающая добавка к  $\text{Si}_3\text{N}_4$  мало изучено, поэтому такой композиционный порошок представляет научный интерес и требует дальнейших испытаний. Установлено, что при введении в состав шихты  $\text{ZrO}_2$  интенсивность пиков оксидных фаз возрастает по сравнению с интенсивностью пиков без использования оксида циркония, что косвенно подтверждает роль данного оксида как катализатора кристаллизации аморфных силикатов в композициях.

*«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00085, <https://rscf.ru/project/24-23-00085/>».*

**Литература**

1. Shibakov I.A., Zakorzhevsky V.V., Kovalev I.D. Ytterbium Oxide Influence on the SHS Parameters and Phase Make-Up of Silicon Nitride Based Compositions. // Glass Ceram. 2024. Vol. 80. P. 21 – 25.
2. Hirotsuki 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.



**Фазообразование карбида кремния путем синтеза кремния и углерода****Шибакова Н.С.***Аспирант, 2 год обучения**Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения**им. А.Г. Мерджанова, Черногловка, Россия**E-mail: nshibakova@ism.ac.ru*

Как известно, керамические материалы на основе карбида кремния обладают такими свойствами как увеличенной механической прочностью, износостойкостью, инертностью к радиационному и химическому воздействиям, а также устойчивостью к окислению [1,2]. Благодаря данным характеристикам получаемые порошки могут применяться как отдельные компоненты конструкционной керамики, так и в качестве композитов в агрессивных средах в качестве деталей технологических устройств, в таких областях как ядерная энергетика, электронная промышленность [3,4]. На данный момент прогресс по разработке технологии получения SiC не стоит на месте, ввиду быстрого роста потребностей оборонной, аэрокосмической и автомобильной промышленности. Поэтому, актуальной проблемой остается поиск наиболее энергоэффективного метода получения карбида кремния. Целью данной работы является исследование влияния на фазообразование SiC различных видов углерода.

В работе использовались порошки таунита, углеродной фибры, коллоидно-графитового препарата С-1, сажи и кремния с размером частиц до 40 мкм. Предварительно исходные порошки кремния и углерода смешивали в шаровой мельнице в соотношении 1:1. Компакты получали путем прессования смеси в цилиндрической пресс форме при давлении 8 МПа. Затем цилиндрические образцы спекали в вакуумной печи при температуре 1400 °С. Фазовый состав определяли на дифрактометре Дрон-3М с CuK $\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1,54158 \text{ \AA}$ ) в интервале углов 2 $\theta$ =80 при непрерывном сканировании.

В качестве наиболее химически активного вида углерода использовали таунит, углеродную микрофибру и коллоидно-графитовый препарат С-1, как показал рентгенофазовый анализ все образцы содержат фазу SiC, однако в синтезированных компактах остался свободный кремний и углерод, что говорит о незавершенности процесса, хотя теоретический расчет показал возможность 100 % образования карбида кремния. Для образцов, где в качестве углерода брали таунит, углеродную фибру и препарат С-1 методом корундовых чисел рассчитали среднее содержание фазы  $\beta$ -SiC, и оно составило 74,3 %, 86,5 % и 76,7 % соответственно.

В последующих экспериментах в качестве углерода брали сажу марки П-803. Рентгенофазовый анализ выявил наличие только фазы SiC. Определено, что использование сажи позволяет значительно снизить количество свободного кремния и углерода, и повысить содержание SiC до 100 %.

**Литература**

1. Лебедев А.А. О сравнении радиационной стойкости кремния и карбида кремния. – Физика и техника полупроводников [Текст] / А.А. Лебедев, В.В. Козловский // 2014, том 48, вып. 10. – С. 1329–1331.
2. Hrubcína L. Исследование радиационной стойкости Si- и SiC- детекторов на пучке ионов Хе. [Текст] / L. Hrubcína, Ю.Б. Гурова, В. Zaf'kob, О.М. Иванова, С.В. Митрофанова, С.В. Розова, В.Г. Сандуковский, В.А. Семина, В.А. Скуратова // Приборы и техника эксперимента. – 2018, No 6. – С. 5–7.
3. Агеев О. А., Беляев А. Е., Болтовец Н. С. и др. Карбид кремния: Технология, свойства, применение. Харьков: ИСМА, 2010.
4. Косолапова Т. Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1986.





## Зависимость характеристик пористых стекол от соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ в исходном стекле

Ширибазарова Э.Б.<sup>1</sup>, Коробатова Н.М.<sup>2</sup>

Студент 2 курса

<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт минералогии ЮУ ФНЦ МуГ УрО РАН, Миасс, Россия

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

Пористое стекло – материал, получивший достаточно широкое распространение в различных областях. Наиболее широкое применение имеют мезопористые (диаметр пор 2-50 нм) и микропористые (диаметр пор до 2 нм) стекла, в том числе в медицине, для производства катализаторов, мембран и композитов [1-3]. Также данные стекла рассматриваются как альтернативные матрицы для захоронения радиоактивных отходов [4, 5].

Микроструктура пористых стекол определяет их функциональность, поэтому крайне важно определить способы влияния на их характеристики. В литературе мало данных о взаимосвязи изменений происходящих в структуре исходных стекол при варьировании катиона модификатора с характеристиками пористых стекол. Целью данной работы было определить влияние постепенного замещения натрия калием на структуру исходных стекол, и, как следствие, на характеристики пористого стекла.

Для этого методом выщелачивания были синтезированы пористые стекла, исходный состав которых  $x\text{Na}_2\text{O}/(7.6-x)\text{K}_2\text{O}-39.9\text{B}_2\text{O}_3-42.5\text{SiO}_2-10\text{GeO}_2$  (где  $x = 7.6; 5.1; 3.8; 2.5; 0$ ), мол.%. Структура исходных стекол была исследована при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния (ГЕОХИ РАН, г. Москва). Микроструктура пористых стекол была изучена методами сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (НОЦ «Нанотехнологии», г. Челябинск).

В результате исследований было определено, что полученные пористые стекла имеют достаточно высокую удельную поверхность, а также мезо и микропористую структуру. Отмечены структурные изменения, происходящие в сетке исходных стекол, в зависимости от соотношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ . Установлена зависимость пористых характеристик материалов от состава и структуры исходных стекол.

Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что характеристики пористых материалов, которые зависят от структуры исходного стекла, могут контролироваться уже на этапе синтеза. Изменение соотношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  приводит к значительным вариациям распределения пор по размеру.

Авторы благодарят РНФ за финансовую помощь (проект № 22-17-20005). Также автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю, Королевой О.Н. за консультации по проведению анализов и помощь в обсуждении результатов.

### Литература

- [1] M.H. Ibrahim, M. Mohd, I. Ismail, S.A. Ismail, A. Nadhirah, A review of porous glass-ceramic production process, properties and applications // J. Phys.: Conf. Ser. 2022. P. 2169.
- [2] E.A. Plastinin, L.D. Iskhakova, P.F. Kashaykin, V.V. Velmiskin, S.V. Firstov, F.O. Milovich, Ce-doped porous glass and optical fibers // Journal of Non-Crystalline Solids. 2022. V. 579. P.121369.
- [3] C. Zheng, J. Liu, Q. Bai, Y. Quan, Z. Li, W. Chen, Q. Gao, Y. Zhang, T. Lu, Preparation and hemostatic mechanism of bioactive glass-based membrane-like structure camouflage composite particles // Materials & Design. 2022. V. 223. P. 111116.
- [4] O.N. Koroleva, L.A. Nevolina, N.M. Korobatova, Glass-Containing Matrices Based on Borosilicate Glasses for the Immobilization of Radioactive Wastes // Journal of Composites Science. 2023. P. 505
- [5] D.C. Lago, A.D. Sánchez, M.O. Prado, Cesium immobilization in porous silica and  $^{137}\text{Cs}$  self-heating simulations // Journal of Nuclear Materials. 2022. V. 565. P. 153697.





## Green Synthesis of MTT Type Zeolite as a Key Component in Middle Distillate Upgrading Catalysts

Aljajan Y.<sup>1,2</sup>, Stytsenko V.<sup>1</sup>, Rubtsova M.<sup>1</sup>, Glotov A.<sup>1</sup>

Ph.D. student, 2<sup>nd</sup> year

<sup>1</sup>Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Department of Physical and Colloidal Chemistry, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Alfurat University, Department of Petro-processes engineering, Deir Ezzor, Syria

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

Upgrading the properties of diesel fuel represents a pivotal undertaking within the realm of the petrochemical industry. To tackle this imperative, the application of hydroisomerization technology is employed with the aim of enhancing the chemical composition of the fuel, thereby ensuring its compliance with rigorous quality standards [1]. Hydroisomerization catalysts are typically classified as bifunctional catalysts, comprising a metallic component responsible for dehydrogenation/hydrogenation reactions and an acidic support facilitating isomerization processes. A central obstacle in the progression of hydroisomerization technology pertains to the imperative for exceptionally efficient and selective bifunctional catalysts capable of minimizing the generation of byproducts arising from hydrocracking [2].

The objective of this study is to synthesize ZSM-23 (MTT) zeolite type as a component for a catalyst employed in the upgrading of diesel fuels via a seed-assisted method. The investigation deals into scrutinizing the influence of synthesis parameters, specifically gel composition and crystallization duration, on the crystalline structure, textural and morphological properties, along with acidity of the resultant samples.

Table 1. Synthesized ZSM-23 samples

Sample	Si/Al, mol.	Crystallization time, h	Seeds/SiO <sub>2</sub> , wt. %	Framework topology (crystallinity, %)	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	Total acidity, mmol/g
Z-23-1	50	72	4.45	ZSM-23 (55.81 %)	109	0.482
Z-23-2	50	24	3.86	ZSM-23 (40.74 %)	98	0.537
Z-23-3	50	48	3.86	ZSM-23 (48.58 %)	200	0.591
Z-23-4	50	72	2.00	ZSM-23 (62.51 %)	181	0.580
Z-23-5	40	72	2.00	ZSM-5 (100 %)	-	-
Z-23-6	30	72	2.00	ZSM-5 (100 %)	-	-

The XRD results show that when Si/Al < 50, ZSM-5 is formed instead of ZSM-23. Increasing the crystallization time from 24 h to 48 h doubles the surface area S<sub>BET</sub> and reduces the pore volume V<sub>pore</sub> by a small amount; after 48 h S<sub>BET</sub> decreases to 181 m<sup>2</sup>/g. As for the synthesis without NaOH, Z-23-1 showed an acceptable surface area (S<sub>BET</sub> = 109 m<sup>2</sup>/g) and the largest pore volume among the obtained samples V<sub>pore</sub> = 0.29 m<sup>3</sup>/g. As for the pore diameter, in all cases they met the requirement of mesoporosity. The best total acidity of 0.591 mmol/g is achieved upon crystallization for 2 days. The resulting materials have almost the same characteristic morphology of ZSM-23, which looks like a dense cluster of mesostructures consisting of numerous crystals in the form of thin needles, as in Z-23-(2,3,4), whereas in the case of Z-23-1 crystals tend to be plate-shaped.

This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of RF (FSZE-2022-0002).

### References

1. Kazakov M. O. et al. Combining USY and ZSM-23 in Pt/zeolite hydrocracking catalyst to produce diesel and lube base oil with improved cold flow properties //Fuel. – 2023. – T. 344. – C. 128085.
2. Chen Y. et al. Seed-assisted synthesis of ZSM-23 zeolites in the absence of alkali metal ions //Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – T. 252. – C. 146-153.



**Zeolitic imidazolate framework-8 membrane for lithium extraction***Doroshenko I.V., Dmitrieva M.A., Filippova I.S., Krivoschapkina E.F.**Student, 1 year of master's degree**ITMO university, ChemBio cluster, SCAMT institute, St. Petersburg, Russia**E-mail: [doroshenko@scamt-itmo.ru](mailto:doroshenko@scamt-itmo.ru)*

**Introduction.** The demand for lithium, known as the "Energy Metal in the 21st Century" [1], is continuously growing due to the increased usage of electric-powered vehicles and advanced electronics operating on lithium-ion batteries. Global lithium demand is increasing significantly, and it is expected to become scarce. That is the main reason for an emphasis to be made on recapturing waste and converting it into a raw material, increasing the metal's availability and making lithium production more sustainable. Direct lithium extraction technologies show a potential in increasing the supply of lithium from water projects, including operations with enriched by lithium waste waters of oil and gas condensate fields.

**Body part of the report summary.** The idea of the project is to extract lithium with the membrane technology, using this membrane as an extractor module. Technology will allow oil producing companies to get additional profit from the waters of oil and gas condensate fields.

The multi-layer composite membrane is based on cellulose acetate and is modified with a metal-organic framework zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8). Cellulose acetate (CA) can be described as an affordable carrier material for metal-organic framework structures with a good stability during the metal-extraction process [2]. A choice of ZIF-8 for ion-selective separation was made due to its homogeneous porosity, specific size characteristics, and substantial surface areas, allowing this framework to be highly suitable for lithium recovery applications [3]. The calculations showed that about 38% of ZIF-8 from the precursor solution binds to the membrane surface. Fig. 1 represents Scanning electron microscopy (SEM) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) results of the membrane analysis. The results indicate the successful synthesis process, demonstrating the presence of ZIF-8 on the surface of the membrane.

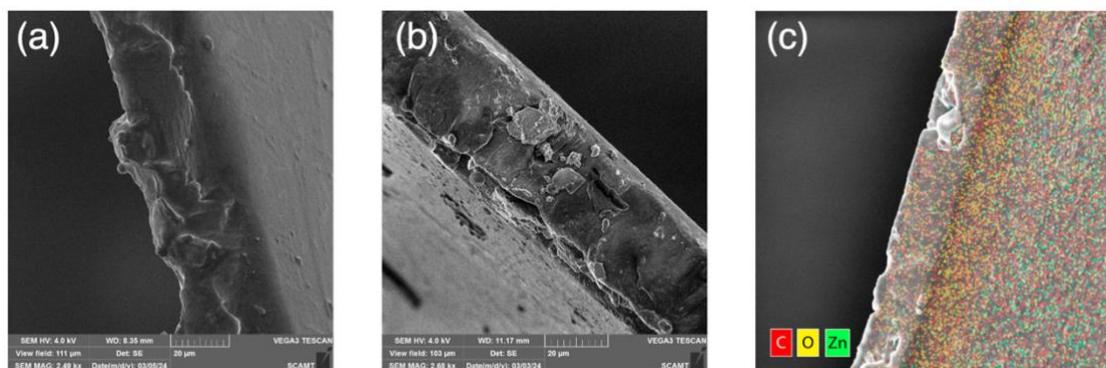


Fig. 1. (a) SEM for CA; (b) SEM for CA with a ZIF-8 layer; (c) EDX for CA with a ZIF-8 layer

**Conclusions.** A comprehensive analysis of lithium extraction methods was conducted, and the results of this analysis led the research towards choosing the ion-selective membrane as the most promising technology for lithium extraction from oilfield waters. Afterwards, the most promising practically-applicable modifications of the membrane have been researched.

*The work was supported by state assignment No. FSER-2022-0002 within the framework of the national project "Science and Universities".*

**References**

1. Garcia L. V. *et al.*, "Lithium in a Sustainable Circular Economy: A Comprehensive Review," *Processes*, vol. 11, no. 2, p. 418, Jan. 2023.
2. Paredes C. *et al.*, "Selective lithium extraction and concentration from diluted alkaline aqueous media by a polymer inclusion membrane and application to seawater," *Desalination*, vol. 487, p. 114500, Aug. 2020.
- Yu H. *et al.*, "Selective lithium extraction from diluted binary solutions using MOF-based membrane capacitive deionization," *Desalination*, vol. 556, p. 116569, Jun. 2023.



## 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, нейрохимии 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.*

Долинная Нина Германовна, *д.х.н., в.н.с.*

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.*

Скuredина 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.*



**Фармакогностические исследования и антимикробный потенциал листьев шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L.)****Аитова Г.Р., Айзатуллина Л.М., Халиуллина А.С.**

Студент, 4 курс специалитета

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт фундаментальной медицины и биологии, Казань, Россия

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

Шалфей лекарственный (*S.officinalis* L.) имеет длительную историю эффективного медицинского применения в качестве лекарственного средства при воспалительных заболеваниях полости рта. Фитотерапевтические эффекты шалфея обусловлены многообразием химической структуры найденных в сырье соединений терпенового и фенольного ряда (моно- и сесквитерпеноиды, дитерпеноиды, оксикоричные кислоты).

Целью работы является оценка антимикробного потенциала экстрактов, стандартизированных по сумме дитерпеновых кислот в пересчёте на карнозоловую кислоту, для разработки способа получения противомикробной фармацевтической субстанции.

Материалом исследования являлись листья шалфея лекарственного (*S.officinalis* L.), собранные в 2022 году на территории Республики Татарстан (3 образца) и лекарственные растительные препараты (2 препарата). Оценка содержания дитерпеноидов в пересчёте на карнозоловую кислоту и абсолютно сухое сырьё проводили по методике [1]. Экстракты из листьев шалфея получали по различным технологическим схемам. В первом случае сырьё обрабатывали 95 % этиловым спиртом (1:15) методом рефлюкс-экстракции на водяной бане (*Biosan-Grant SUB AquaPro, UK*); во втором – методом циркуляционного экстрагирования петролейным эфиром 40/70 (1:50) в аппарате Сокслета, вакуум-упариванием (*Rotavapor® R-300, Switzerland*) и растворением густого экстракта в 95% этиловом спирте. Для оценки антимикробной активности экстрактов определяли минимальные ингибирующие концентрации (МИК) в отношении бактерий (основных колонизаторов полости рта и кожи) методом двухкратных серийных микроразведений.

По результатам количественного анализа содержание дитерпеновых кислот в различных образцах составило от  $2.39 \pm 0.085\%$  до  $4.7 \pm 0.18\%$  (при норме не менее 2.0 %). Полученные из образца с наибольшим содержанием «целевых» соединений жидкие экстракты были стандартизированы по содержанию дитерпеновых кислот в пересчёте на карнозоловую кислоту (для первого экстракта – 0.39 г/мл, для второго – 0.3 г/мл). Результаты оценки антимикробной активности позволяют считать листья шалфея лекарственного перспективными в отношении создания противомикробной фармацевтической субстанции (таблица 1).

Таблица 1. Чувствительность *S. aureus* и *Streptococcus* spp. к экстрактам листьев шалфея лекарственного

№	Штаммы микроорганизмов	МИК, мг/мл		Разведения	
		Экстракт шалфея 1	Экстракт шалфея 2	Экстракт шалфея 1	Экстракт шалфея 2
1	<i>S. aureus</i>	2.44	3.75	1/160	1/80
2	<i>S. epidermidis</i>	2.44	3.75	1/160	1/80
3	<i>S. mutans</i>	19.5	15	1/20	1/20
4	<i>S. sabrinus</i>	19.5	15	1/20	1/20
5	<i>S. salivarius</i>	19.5	15	1/20	1/20
6	<i>S. gordonii</i>	19.5	15	1/20	1/20

**Литература**

1. Халиуллина А.С., Хазиев Р.Ш., Саламатин А.А. Количественное определение дитерпеновых кислот в листьях шалфея лекарственного // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 7. С. 681–685.





## Дизайн и синтез флуоресцентно меченых конъюгатов для применения в поляризационном флуоресцентном иммуноанализе

*Арутюнян Д.А.*

*Аспирант, 1 год обучения*

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

*E-mail: [dmitrii.arutiunian@chemistry.msu.ru](mailto:dmitrii.arutiunian@chemistry.msu.ru)*

Метод поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА) основан на способности флуорофоров испускать свет с разной интенсивностью в разных плоскостях, что используется для расчёта сигнала поляризации флуоресценции. Этот метод используется как аналитический инструмент, в том числе и при определении широкого ряда низкомолекулярных препаратов, обнаруживающихся в окружающей среде и продуктах питания. ПФИА характеризуется простотой, высокой чувствительностью и специфичностью анализа, а также возможностью автоматизации, что позволяет применять его для проверки большого числа образцов.

Одна из главных задач, возникающих при разработке методики ПФИА – получение флуоресцентно меченого конъюгата исследуемого антигена (трейсера). При решении этой проблемы существенное значение имеет не только структура самой флуоресцентной метки, но и структура связывающего её с антигеном участка (спейсера). В данной работе исследовалось влияние как структуры трейсера так и природы флуоресцентной метки на аналитические характеристики методик, разработанных для определения нестероидного противовоспалительного препарата (НПВП) флуниксина и макролидного антибиотика тилозина в продуктах питания.

Основными аналитическими характеристиками, позволяющими подобрать оптимальный трейсер являются предел обнаружения, линейный диапазон, IC50 и кроссреактивность.

В настоящей работе были синтезированы и очищены методом тонкослойной хроматографии конъюгаты флуниксина с флуоресцентными метками на основе флуоресцеина с различными спейсерами. Изучена кинетика взаимодействия трейсеров со специфическими антисыворотками кролика, подобраны пары иммунореагентов для определения флуниксина. Проведена оптимизация условий проведения анализа, получены калибровочные кривые и определены аналитические характеристики разработанных методик, в результате была выбрана пара иммунореагентов: конъюгат флуниксина с этилендиаминтиокарбамилем флуоресцеина (Флу-ЭДФ) и антисыворотка антиФлу-1. Аналогичным образом изучено взаимодействие трейсеров тилозина (Тил) с различными флуоресцентными метками на основе флуоресцеина и BODIPY со специфическими антисыворотками кролика и подобрана пара иммунореагентов: конъюгат тилозина с BODIPY (Тил-BODIPY) и антисыворотка антиТил-5. Разработанные методики были апробированы в продуктах питания. В случае флуниксина анализировали коровье и козье молоко, а в случае тилозина – мёд, как продукты, подвергающиеся потенциальному загрязнению со стороны данных препаратов. Разработанные методики апробированы с процентом открытия от 90 до 130%.

Таким образом в данной работе показана зависимость аналитических характеристик разработанных методик не только от структуры спейсера, но и от характера флуоресцентной метки, используемой в анализе, подобраны иммунореагенты Флу-ЭДФ/антиФлу-1 и Тил-BODIPY/антиТил-5. Показано влияние длины углеродной ножки в составе спейсера на функциональную активность конъюгата и преимущество применения метки Флу-ЭДФ для определения флуниксина.

*Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова 122040600057-3.*





## Иммунохроматографическая тест-система для одновременного определения респираторных заболеваний

*Беднягина О.О.<sup>1,2</sup>, Моисеева А.А.<sup>1</sup>, Семейкина 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 университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия*

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

Респираторные заболевания – это часто встречающиеся инфекционные болезни, которые влияют на дыхательную систему и вызываются различными вирусами. Эти патогенные агенты обладают высокой контагиозностью, легко передаются от человека к человеку, нередко вызывая эпидемии. Кроме того, данные инфекции представляют серьезную угрозу для людей с хроническими заболеваниями и ослабленным иммунитетом, так как способны приводить к осложнениям. В свете этой проблемы, разработка быстрого и точного теста для определения конкретного возбудителя становится актуальной задачей в области биотехнологии и медицинской практики.

Цель данного исследования – разработка иммунохроматографической тест-системы для одновременного определения вирусов SARS-CoV-2, гриппа типа А и гриппа типа В в мазках рото- и носоглотки. Определяемым антигеном выбран нуклеопротеин вирусов.

В качестве метки использовались полистирольные латексные частицы, имеющие карбоксильные группы на своей поверхности. Через активацию карбодиимидно-сукцинимидным методом функциональных групп достигается прочная связь между латексными частицами и антителами с образованием ковалентных связей, что обеспечивает стабильность конъюгата. Для формирования контрольной и аналитических зон были выбраны латексные частицы разных цветов, что помогает легче интерпретировать результат. На рабочей мембране подобраны положения тестовых зон каждого вируса для получения более высокой чувствительности.

Процесс разработки иммунохроматографической тест-системы включает оптимизацию состава мультимембранного композита, в том числе выбор подходящих мембран и определение состава применяемых реагентов. В качестве биореагентов использовались моноклональные антитела к каждому из вирусов фирмы «HyTest» (Россия).

В ходе оптимизации тест-системы была подобрана нитроцеллюлозная рабочая мембрана MDI CNPC 15 мкм, характеризующаяся более крупными порами, что обеспечивает легкое прохождение сложного матрикса для достижения наилучшего результата анализа.

Проведена сравнительная характеристика мембран для конъюгата и образца фирм «Ahlstrom» (Финляндия) и «MDI» (Индия), которые отличаются способностью к впитыванию, материалом изготовления и наличием коммерческой предобработки. По результатам эксперимента для мультисистемы была выбрана стекловолоконная мембрана Ahlstrom 8964, которая обеспечивает полное вымывание конъюгата маркер-антитело и мембрана для образца Ahlstrom 601 для достижения наилучшей интенсивности сигнала и эффективной сепарации образцов мазка рото- и носоглотки.

В качестве основы рабочего буфера был выбран 50 мМ Tris/HCl с рН 8.0, содержащий 0,5 % Tween-20 и 100 мМ NaCl, что давало лучший результат детекции вирусов. Методом ускоренного старения подтверждена стабильность тест-системы в течение двух лет.

Предел обнаружения разработанной тест-системы составляет 12 нг/мл для вирусов гриппа А и В и 0.7 нг/мл для вируса SARS-CoV-2. Благодаря быстрому времени анализа (10 минут), одновременному определению нескольких заболеваний и разноцветной интерпретации результатов анализа, данная система является эффективным инструментом для диагностики и мониторинга респираторных инфекций.





## Разработка антибактериальных противовоспалительных материалов с использованием поливинилового спирта в качестве носителя

**Бежанидзе Е.З., Скуредина А.А., Кудряшова Е.В**

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*E-mail: [Bezhanidze21@gmail.com](mailto:Bezhanidze21@gmail.com)*

Антибактериальные раневые повязки в последние годы становятся все более востребованными, поскольку инфекционные воспаления являются важной проблемой, влияющей на заживление ран и воспаление слизистых. Угрозу инфекции или контаминации можно устранить с помощью повязок, обладающих антибактериальными свойствами широкого спектра действия.

Фукусин (ФК) является широко используемым противогрибковым и антибактериальным препаратом, который может быть использован как антимикробный компонент наноматериала для обработки ран, ожогов, инфицированных поверхностей и других пораженных участков кожи [1].

Однако, ФК обладает рядом свойств, ограничивающими его биологическую активность, например, плохая растворимость. Кроме того, ФК быстро уходит с поверхности кожи при контакте с водой, а также в результате механических воздействий. С целью преодоления вышеперечисленных недостатков, предлагается инкапсулировать ФК в матрицу полимера содержащую циклодекстрин (ЦД) для повышения загрузки и удерживания лекарства в полимерной пленке [2].

В данной работе были синтезированы полимерные матрицы на основе поливинилового спирта (ПВС) методом 4 циклов замораживания - размораживания. В матрицу носителя были включены ФК или комплекс ЦД+ФК при одинаковых условиях. Также в качестве дополнительного образца был получен ПВС с включенным ЦД, который впоследствии насыщался ФК. Структура полученных систем была охарактеризована методом ИК-спектроскопии. Показано, что степень загрузки ФК зависит от условия инкапсуляции ФК в матрицу полимера. Установлено, что ЦД увеличивает загрузку ФК в матрицу полимера на 20 % или 50 % (порядка 0.25 мг на 1 мг образца).

С использованием УФ-спектроскопии была измерена кинетика высвобождения ФК из гелей. Доказано, что присутствие ЦД в матрице полимера замедляет высвобождение ФК (за 24 часа на 64 %) по сравнению с ФК-ПВС (82.2 %).

Проведены эксперименты по исследованию антибактериальных свойств образцов грамположительных и грамотрицательных бактериях *E. coli* и *B.subtilis*. Методом диффузии диска показано ингибирование роста *B.subtilis*, в то время как для *E. coli* зоны ингибирования не наблюдались. Для более детального анализа антибактериальной активности в жидкой среде проводили исследования только на грамположительном штамме. Показано, что введение ЦД в матрицу ПВС способствует значительному увеличению антибактериальной активности.

В дальнейшем планируется использование и других антибактериальных препаратов, комплексов препаратов, а также заживляющих агентов и факторов роста.

### Литература

1. Zeyada H , Makhlof M, Ismail M et al. Thermal behavior, structure formation and optical characteristics of nanostructured basic fuchsine thin films. *Materials Chemistry and Physics* . 2015. Vol. 163. P. 45-53.
2. Wangsawangrungrung N, Choipang C, Chairwut S et al. Quercetin/Hydroxypropyl- $\beta$ -Cyclodextrin Inclusion Complex-Loaded Hydrogels for Accelerated Wound Healing // *Gels*. 2022. Vol. 8. P. 1-17.



**Влияние замены Met52/94Val на свойства митохондриальных пирофосфатаз*****O. parapolymorpha* и человека****Безпала Е.Ю.,<sup>1</sup> Родина Е.В.,<sup>1</sup> Воробьева Н.Н.,<sup>2</sup> Курилова С.А.<sup>2</sup>***Студентка, 6 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*НИИ ФХБ МГУ имени М.В. Ломоносова**E-mail: [bezpalaya.katya@gmail.com](mailto:bezpalaya.katya@gmail.com)*

Неорганические пирофосфатазы (PPазы) – это ферменты, гидролизующие пирофосфат, который является продуктом многих биосинтетических реакций. М94V – одна из патогенных мутаций в человеческом гене митохондриальной пирофосфатазы PPA2. При наличии двух аллелей PPA2 с такой заменой человек становится подвержен различным кардиопатологиям [1].

Мы провели ряд экспериментов по характеристике белков дикого типа и мутантов М94V PPA2 из человека (hPPA2) и соответствующего остатка PPA2 дрожжей *O. parapolymorpha* (OpPPA2), полученных рекомбинантным способом. Сравнение ферментов из двух разных организмов позволило обнаружить, какие изменения свойств при мутации являются общими, что приблизило нас к пониманию влияния этой замены на функционирование митPPазы.

Судя по данным термофлуориметрического анализа, мутация не меняет термостабильность белков. Однако, исследование кинетики стационарного гидролиза пирофосфата магния показало ухудшение каталитических свойств в случае обоих организмов. Замена М52V в OpPPA2 приводит к снижению  $V_{max}$  в 50 раз; также резко возрастает  $K_m$  и ухудшается сродство к кофактору  $Mg^{2+}$ . Замена М94V в hPPA2 также приводит к снижению  $V_{max}$ , но не такому критическому; для этого белка значение  $K_m$  и сродство к  $Mg^{2+}$  меняются незначительно. Исследование pH-зависимости  $V_{max}$  показывает, что общей чертой влияния мутаций Met52/94Val на оба белка является увеличение рKa остатка, который выступает в качестве general base в катализе, депротонируя атакующую молекулу воды.

Была проведена симуляция молекулярной динамики белков дикого типа OpPPA2 (кристаллическая структура) и hPPA2 (получена гомологичным моделированием), а также мутантов Met52/94V. Данные расчетов показывают снижение подвижности полипептидной цепи в результате мутации у обоих белков. Также обнаружено нарушение взаимодействий с участием важных остатков активного центра.

Таким образом, вероятной причиной уменьшения активности мутантного белка является снижение гибкости цепи и нарушение позиции остатков активного центра, а также затруднение конформационных изменений, необходимых для образования атакующего нуклеофила. Известно, что метионин, находясь в гидрофобном ядре, может положительно влиять на подвижность белка [2], что служит объяснением такого эффекта мутации на функционирование ферментов.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-24-00177.*

**Литература**

1. Guimier A., Gordon C.T., Godard F.. Biallelic PPA2 Mutations Cause Sudden Unexpected Cardiac Arrest in Infancy // The American Journal of Human Genetics. 2016. Vol. 99(3). P. 666-673.
2. Heiby J.C., Goretzki B., Johnson C.M. Methionine in a protein hydrophobic core drives tight interactions required for assembly of spider silk // Nature Communications. 2019. Vol. 10. A. 4378.



**Участие клеточных белков PARP1 и PARP2 в жизненном цикле ВИЧ-1****Белова У.Д.***Студентка, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [ulianaabelova@gmail.com](mailto:ulianaabelova@gmail.com)*

Вирус иммунодефицита человека первого типа (ВИЧ-1) принадлежит к роду лентивирусов семейства ретровирусов. Он поражает иммунную систему человека и вызывает синдром приобретенного иммунодефицита. Геном ВИЧ-1 представлен одноцепочечной молекулой РНК, на основе которой вирусным ферментом обратной транскриптазой синтезируется ДНК, встраивается в геном клетки-хозяина вирусным ферментом интегразой. В зараженной клетке интегразы взаимодействует со многими клеточными белками-партнерами, которые влияют на ее работу и на эффективность репликации ВИЧ-1. Изучение клеточных партнеров интегразы является актуальной задачей. В настоящее время активно развивается подход к лечению вирусных заболеваний с помощью ингибиторов, нарушающих взаимодействие вирусных белков с клеточными партнерами. Ранее в нашей лаборатории был идентифицирован ряд новых потенциальных клеточных партнеров интегразы ВИЧ-1, один из которых белок PARP1. Он входит в семейство поли(АДФ-рибоза)полимераз и участвует во многих клеточных процессах. Есть также данные об участии PARP-1 в репликации ВИЧ-1, однако механизм его влияния неизвестен. При изучении влияния PARP1 на репликацию ВИЧ-1 использовался его низкомолекулярный ингибитор олапариб, который также является ингибитором другого члена семейства PARP - PARP2, поэтому наблюдаемые эффекты могут быть вызваны как PARP1, так и PARP2.

Настоящая работа посвящена изучению влияния белков PARP1 и PARP2 на ранние этапы жизненного цикла ВИЧ-1. Для этого были использованы псевдотипированные частицы на основе ВИЧ-1, содержащие репортерный ген люциферазы светлячка вместо генов, кодирующих вирусные белки и способные интегрировать его в клеточный геном. Клетки НЕК293Т дикого типа, с измененным уровнем PARP1 или PARP2, или в присутствии олапариба трансдуцировали псевдовirusными частицами. По уровню люминесценции лизатов оценивали влияние белков на эффективность обратной транскрипции и интеграции ВИЧ-1. Для кратковременного понижения внутриклеточного уровня белков (нокдаун) использовали специфические siРНК к мРНК PARP1 или PARP2. Для получения клеточных линий с долговременным нокдауном использовали shРНК к мРНК PARP1 и PARP2. Эффективность изменения уровня белков подтверждали с помощью Вестерн-блота. Для изучения влияния PARP1 и PARP2 на транскрипцию с вирусного промотора были использованы клетки НЕК293Т с уже интегрированным провирусом, стабильно экспрессирующие люциферазу.

Установлено, что ингибирование каталитической активности белков PARP1 и PARP2 низкомолекулярным ингибитором олапарибом снижает эффективность как ранних этапов репликации ВИЧ-1, так и транскрипции репортерного гена люциферазы. Это говорит о положительном влиянии каталитической активности этих белков на репликацию ВИЧ-1. Вместе с этим, при кратковременном уменьшении внутриклеточного уровня PARP1 такого снижения не наблюдается, а уменьшение внутриклеточного уровня PARP2 вызывает повышение эффективности ранних этапов репликации ВИЧ-1 и не влияет на транскрипцию с интегрированного провируса. Следовательно, необходимо более детальное исследование роли этих белков в жизненном цикле ВИЧ-1, в том числе на клеточных линиях с долговременным нокдауном PARP1 и PARP2. Необходимо также определить стадию репликации ВИЧ-1, на которую влияет олапариб и изменение внутриклеточного уровня PARP1 и PARP2.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-14-00073.*





## Сравнительная оценка острой токсичности наноразмерных форм паклитаксела и пролекарства этопозид на основе PLGA

Бойко С.А.<sup>1</sup>, Валихов М.П.<sup>2</sup>, Ковшова Т.С.<sup>1</sup>

Аспирант, 2 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>Национальный медицинский исследовательский центр психиатрии и наркологии имени

В.П. Сербского, Москва, Россия

E-mail: [718bsvetlana@gmail.com](mailto:718bsvetlana@gmail.com)

Токсичность инъекционных форм этопозид (ЕТР) и паклитаксела (РТХ) (труднорастворимые субстанции), используемых в терапии онкологических заболеваний, в большей степени определяется компонентами растворителей. Среди побочных эффектов Кремофора® ELP, входящего в состав Таксола®, отмечаются аллергические реакции и неврологические осложнения, в то время как наноразмерные формы РТХ (Абраксан®, Генексол-ПМ®, Пакликал®) отличаются улучшенным профилем токсичности [1]. Система со-доставки РТХ и гидрофобного производного этопозид (4'-О-бензилоксикарбонилэтопозид, ЕТР-cbz) на основе сополимера гликолевой кислот (PLGA) продемонстрировала синергетический эффект в отношении клеток злокачественных глиом *in vitro* [2]. Включение в состав наносистем агентов с различным механизмом действия (со-доставка) может позволить снизить дозы, и, следовательно, токсический эффект от терапии. Цель исследования – оценка острой токсичности системы со-доставки РТХ и ЕТР-cbz на основе PLGA в сравнении с моно-формами.

Наночастицы на основе PLGA, содержащие РТХ и ЕТР-cbz (со-доставка), и моно-формы (средний размер 100 нм, ζ-потенциал поверхности -25 мВ, степень включения ≈ 80–90 %) были получены методом эмульгирования под давлением с последующим удалением органического растворителя. Острая токсичность форм была оценена при внутривенном введении половозрелым мышам Balb/c (табл. 1). Комбинация коммерческих препаратов РТХ (Паклитаксел-Эбеве®) и ЕТР (Этопозид-Тева®) не привела к снижению уровня токсичности, что может быть связано с эффектом растворителей в составе данных форм. При введении формы со-доставки и моно-формы РТХ на основе PLGA летальные дозы не были достигнуты, доза 600 мг/кг не вызывала патологических изменений в организме экспериментальных животных. Таким образом, разработанные формы РТХ и ЕТР-cbz на основе PLGA продемонстрировали меньшую токсичность по сравнению с коммерческими традиционными формами.

Таблица 1. Острая токсичность в/в введения препаратов, содержащих РТХ и ЕТР, на мышах линии Balb/c

Препарат/комбинация	LD <sub>50</sub> , мг/кг, самцы		LD <sub>50</sub> , мг/кг, самки	
	РТХ	ЕТР	РТХ	ЕТР
РТХ	39.7		37.1	
ЕТР		91.2		94.4
РТХ+ЕТР	17.3	38.2	15.7	39.9
РТХ-PLGA НЧ	не достигнута		не достигнута	
ЕТР-cbz-PLGA НЧ		405.7		403.2
РТХ-ЕТР-cbz-PLGA НЧ	не достигнута	не достигнута	не достигнута	не достигнута

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0003).

### Литература

1. Wang C., Aguilar A., Ojima I. Strategies for the drug discovery and development of taxane anticancer therapeutics // Expert Opin. Drug. Discov. 2022. Vol. 11. № 17. P. 1193-1207.
2. Kovshova T. et al. Co-delivery of paclitaxel and etoposide prodrug by human serum albumin and PLGA nanoparticles: synergistic cytotoxicity in brain tumour cells // J Microencapsul. 2023. Vol. 40. №. 4. P. 246-262.





## Нетканые полилактидные материалы с коллагеназой для медицинских и косметологических применений

*Бойченко О.П.<sup>1,2</sup>, Москалец А.П.<sup>2</sup>, Лопухов А.В.<sup>1</sup>, Клячко Н.Л.<sup>1</sup>, Клинов Д.В.<sup>2</sup>*

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*<sup>2</sup>ФГБУ ФНКЦ ФХМ им. Ю.М. Лопухина ФМБА России*

*E-mail: [o.p.boychenko@gmail.com](mailto:o.p.boychenko@gmail.com)*

Проблема заживления ран, особенно глубоких и длительно незаживающих, является предметом возрастающего интереса со стороны медицинской науки и технологии в современном мире. Длительные процессы заживления ран могут привести к различным осложнениям, особенно если невозможно содержать рану в чистом виде из-за особого рода деятельности. Поэтому необходимо максимально ускорить процесс заживления.

Не менее важна и эстетическая составляющая в процессе заживления, вследствие чего увеличивается спрос на различные косметические продукты и услуги. Имеется спрос на препараты и процедуры, которые помогают избавиться от врожденных или приобретенных дефектов кожи: постакне, ткань-минус, рубцы, шрамы и др., однако их применение часто сопровождается повреждениями кожи. Таким образом, актуальна проблема создания медицинских и косметологических продуктов, которые ускоряют заживление глубоких ран и приводят к полному восстановлению кожного покрова.

Коллагеназа – это специфическая протеаза, синтезирующая и гидролизующая коллаген – основной компонент внеклеточного матрикса, ран, рубцов и фиброзной ткани. Имеющиеся к настоящему времени результаты доклинических и клинических исследований подтверждают способность коллагеназы ускорять процесс регенерации кожи [1]. Поэтому она была выбрана в данном проекте в качестве основного действующего компонента повязок для регенерации кожи для включения в биоразлагаемый полимер (полилактид). Ожидается, что такая повязка может безопасно использоваться на глубоких ранах и оказывать длительное терапевтическое действие до момента полной дегградации материала, поэтому целью нашей работы является получение и характеристика нетканого материала на основе полилактида с протеолитическим ферментом коллагеназой.

В ходе работы методом электроформования было создано несколько матриксов (варьировали состав исходной смеси и условия формования), которые сравнивались по скорости высвобождения коллагеназы в буферный раствор, а также по ее остаточной ферментативной активности. Активность определяли спектрофотометрически по методике [2]. Оказалось, что варьированием состава смеси можно изменять скорость высвобождения коллагеназы в довольно широких пределах (от 14% до 80% в сутки). Также было показано, что иммобилизованная коллагеназа после высвобождения из матрикса сохраняет значительную часть своей ферментативной активности, что позволяет использовать данную технологию в медицинских и косметических целях.

Кроме этого, в настоящей работе на культуре клеток НЕК293 изучена биосовместимость полученных матриксов, а также определены их механические свойства: прочность на разрыв и относительное удлинение до разрыва.

*Работа частично поддержана грантом РНФ 22-13-00261, темами с гос. регистрацией 121041500039-8 и 123032300028-0, и Программой развития МГУ.*

### Литература

1. А.В. Майорова и др. Коллагеназы в медицинской практике: современные средства на основе коллагеназы и перспективы их совершенствования. Фармация и фармакология. 2019. 7(5). С.260-270.
2. Tsu C.A., Craik C.S. Substrate recognition by recombinant serine Collagenase 1 from *Uca pugilator*. // J. Biol. Chem. 1996 Vol. 271 (19), P. 11563–11570.





## Синтез олигопептидных аналогов аргинин-вазопрессина и изучение их влияния на поведение грызунов

*Бородина К.В., Саванец О.Н., Ольгомец Л.М., Кравченко Е.В., Зильберман Р.Д.,  
Грибовская О.В., Голубович В.П.*

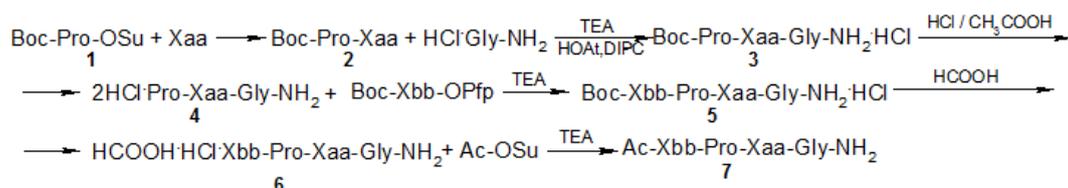
*Научный сотрудник*

*Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

*E-mail: borodina@iboch.by*

Известно, что пептидные регуляторы обладают полифункциональностью. Так, например, аргинин-вазопрессин (АВП), помимо ряда гормональных функций, активно участвует в регуляции множества процессов в ЦНС, в частности модуляции ответа на стресс [1]. По этой причине в данном исследовании молекула АВП и ее фрагменты были выбраны как основа для разработки новых пептидных соединений, обладающих антидепрессантоподобными свойствами. На первом этапе было осуществлено компьютерное моделирование взаимодействия АВП и его фрагментов с рецептором V1a вазопрессина (данный рецептор задействован в процессах регуляции поведения, эмоций и др.) и предложен ряд тетрапептидных аналогов: Ac-Ser-Pro-Arg-Gly-NH<sub>2</sub> (B-1), Ac-D-Ser-Pro-Arg-Gly-NH<sub>2</sub> (B-2), Ac-Phe-Pro-Arg-Gly-NH<sub>2</sub> (B-3), Ac-D-Ser-Pro-D-Arg-Gly-NH<sub>2</sub> (B-4), Ac-Trp-Pro-Arg-Gly-NH<sub>2</sub> (B-5), Ac-Tyr-Pro-Arg-Gly-NH<sub>2</sub> (B-6).

На втором этапе смоделированные соединения были синтезированы классическими методами пептидной химии в растворе согласно схеме 1.



Xaa = Arg, D-Arg и Xbb = Ser, D-Ser, Phe, Trp, Tyr

Схема 1. Синтез тетрапептидных аналогов АВП

В дальнейшем было изучено влияние полученных тетрапептидов на поведение крыс-самцов линии Wistar в тесте принудительное плавание (Force swimming test, FST). Обнаружено, что при интраназальном введении в дозах 0,1–1,0 мкг/кг веса животного все соединения оказывают влияние на показатели поведения грызунов в FST. Однако по результатам теста наиболее выраженные эффекты были зафиксированы для B-4 (в дозе 1,0 мкг/кг) и B-5 (в дозах 0,1–10,0 мкг/кг). Результаты теста для B-4 и B-5 были воспроизведены в FST с участием самцов мышей ICR. Полученные в ходе эксперимента данные позволяют предположить, что указанные соединения могут обладать антидепрессантоподобным действием.

### Литература

1. S.M. Kagerbauer, J. Martin, B. Ulm, B. Jungwirth, A.H. Podtschaske. Influence of perioperative stress on central and peripheral oxytocin and arginine-vasopressin concentrations // J Neuroendocrinology. Phase Equilib. 2019. Iss. 31. Vol. 10. P. e12797





## Взаимодействие микрочастиц и микрокапсул с белками сыворотки и плазмы крови человека

Герасимович Е.С.

Аспирант, 3 год обучения

НИЯУ «МИФИ», Лаборатория нанобиоинженерии, Москва, Россия

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

Микрочастицы (МЧ) и микрокапсулы (МК) являются перспективными материалами для применения в биомедицине, например, для направленной доставки лекарств, биосенсинга и тераностики [1]. Для получения МЧ и МК возможно использование различных матриц, анионных и катионных полиэлектролитов, а также включение в полиэлектролитную оболочку, получаемую методом послойного нанесения, флуоресцентных меток, флуоресцентных полупроводниковых нанокристаллов и магнитных наночастиц, что позволяет синтезировать структуры с заданными свойствами. Модификация поверхности МЧ и МК с помощью распознающих молекул используется для создания систем направленной доставки лекарственных препаратов [2]. Однако, при попадании в биологические среды свойства микроструктур могут изменяться вследствие формирования на их поверхности дополнительного слоя биомолекул, в первую очередь, белков [3], что необходимо учитывать при разработке систем доставки на основе МЧ и МК.

Целью данной работы было оценить взаимодействие МЧ структуры ядро/полиэлектролитная оболочка и полиэлектролитных МК на их основе с белками сыворотки и плазмы крови.

Были получены МЧ на основе ядер карбоната кальция диаметром  $\sim 2$  мкм, имеющие полиэлектролитную оболочку, состоящую из поликатиона ПАГ (поли(аллиламина гидрохлорида)) и полианионов ПСС (поли(стиролсульфоната натрия)) и ПАК (полиакриловой кислоты), со структурой  $\text{CaCO}_3/(\text{ПАГ}/\text{ПСС})_4/\text{ПАГ}/\text{ПАК}$ . После удаления ядра карбоната кальция с помощью инкубации МЧ в избытке ЭДТА были получены полиэлектролитные МК со структурой  $(\text{ПАГ}/\text{ПСС})_4/\text{ПАГ}/\text{ПАК}$ . МЧ и МК инкубировали с сывороткой и плазмой крови человека в течение 24 ч при 37 °С. Белки, адсорбированные на поверхности микроструктур, элюировали и анализировали методами электрофореза в присутствии додецилсульфата натрия и масс-спектрометрии.

Полученные результаты продемонстрировали, что на поверхности как МЧ, так и МК, формируется дополнительный белковый слой, причём количество белка заметно выше для структур, не содержащих ядро (МК). Масс-спектрометрический анализ показал различия в профиле белков, связывающихся с изучаемыми микрообъектами с различной структурой. Таким образом, существуют количественные и качественные отличия во взаимодействии белков сыворотки и плазмы крови с микроструктурами, различающимися только наличием или отсутствием ядра. Полученные результаты могут способствовать выявлению закономерностей влияния физико-химических свойств микроносителей на их взаимодействие с компонентами биологических сред и могут быть использованы для разработки биомедицинских препаратов на основе микроносителей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-75-10103.

### Литература

1. Mateos-Maroto A. et al. Polyelectrolyte Multilayered Capsules as Biomedical Tools // *Polymers (Basel)*. 2022. Vol. 14, № 479.
2. Nifontova G. et al. Structure-function relationships in polymeric multilayer capsules designed for cancer drug delivery // *Biomater. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2022. Vol. 10, № 18. P. 5092–5115.
3. Wang X., Zhang W. The Janus of Protein Corona on nanoparticles for tumor targeting, immunotherapy and diagnosis // *J. Control. Release. Elsevier B.V.*, 2022. Vol. 345, № December 2021. P. 832–850.





## Разработка иммунохроматографической тест-системы для определения тетрациклина в молоке

*Герbst А.Г.<sup>1,2</sup>, Мoiseeva А.А.<sup>1</sup>, Семейкина А.А.<sup>1</sup>*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет биотехнологии и промышленной экологии, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия*

*E-mail: Gerbst-Alexander@yandex.ru*

Тетрациклин — это антибиотик широкого спектра действия, который часто используют в ветеринарии для лечения различных инфекций животных, вызванных бактериями. При использовании антибиотика для крупного рогатого скота препарат может попадать в молоко вследствие пассивной диффузии через эпителий молочной железы. Употребление молока с высоким его содержанием может привести к развитию устойчивых к антибиотикам бактерий у людей. Это представляет собой серьезную проблему, поскольку резистентные патогены трудно поддаются лечению и могут привести к серьезным и потенциально опасным для жизни инфекциям.

Иммунохроматографический анализ выделяется среди многочисленных методов определения содержания антибиотиков в молоке, доступных на рынке, как наиболее перспективный. Поэтому целью данной работы является разработка иммунохроматографической тест-системы для определения антибиотика тетрациклина в молоке.

Для реализации данного проекта в качестве маркера были использованы частицы цветных латексов, которые были конъюгированы с антителами против тетрациклина карбодиимидно-сукцинимидным методом.

Гаптен-белок для конкурентного иммунохроматографического анализа синтезирован посредством реакции Манниха. При синтезе гаптен-белка проведен подбор концентрации активного вещества тетрациклина (от 10 до 60 мкг/мл), а также количества белка-носителя БСА (от 50 до 200 мкг/мл) для достижения низкого предела детекции. По результатам экспериментальных данных подобраны оптимальные концентрации для синтеза, а именно: тетрациклин – 30 мкг/мл, БСА – 100 мкг/мл.

Для разработки иммунохроматографической тест-системы выполнена оптимизация состава мультимембранного композита. Проведена сравнительная оценка рабочих мембран («Sartotius», Германия), а также мембран для образца и конъюгата («KinBio», Китай). Использование стекловолоконной мембраны для образца СВ-06 и стекловолоконной мембраны для конъюгата SB-06 фирмы «KinBio» обеспечивает более высокую чувствительность и интенсивность сигнала в сравнении с другими типами мембран. В качестве рабочей мембраны была выбрана CN-95 («Sartotius»), которая обеспечивает равномерное прохождение антигена в молоке к биореагентам в тестовой и контрольной зоне.

Так же в ходе экспериментов подобрана реакционная среда для достижения низкого предела обнаружения. Были проверены 3 буферные основы: трисовая, боратная и фосфатно-солевая. Исследованы показатели pH (от 6 до 8) и молярности (от 50 мМ до 200 мМ) в выбранной основе реакционной среды. Оптимальные характеристики тест-системы были достигнуты при использовании 200 мМ фосфатно-солевой буферной основы, pH=7.

Предел обнаружения разработанной иммунохроматографической тест-системы для определения антибиотика тетрациклина в молоке при визуальной детекции составляет 10 нг/мл. Длительность анализа 15 минут. Полученные показатели соответствуют Российскому законодательству (СанПиН 2.3.2.1078-01), что делает тест-систему пригодной для контроля наличия тетрациклина в молоке.





**Исследование способов усиления эффективности взаимодействия конъюгатов наночастиц золота с ДНК-зондами на нитроцеллюлозной мембране в тест-системах бокового потока на основе нуклеиновых кислот**

**Горбунова Е.А., Епанчинцева А.В.**

*Аспирант, 2 года обучения*

*Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск, Россия*

*E-mail: [gorbunova-ekaterina@inbox.ru](mailto:gorbunova-ekaterina@inbox.ru)*

В настоящее время среди существующего многообразия диагностических инструментов растёт интерес к тест-системам бокового потока, поскольку они имеют ряд существенных преимуществ: быстрый и удобный формат анализа, низкая стоимость, специфическое распознавание различных биомаркеров. Такие тест-системы позволяют проводить детектирование в пунктах медицинской помощи, а также в домашних условиях, что способствует развитию персонализированной медицины. Типичная тест-полоска бокового потока состоит из четырех основных частей: подложка для образца, подложка для конъюгата, детектирующая мембрана и адсорбирующая подложка. Анализ выполняется путем нанесения образца на тест-полоску, и после короткого времени инкубации определяется положительный или отрицательный результат теста с соответствующим проявлением контрольной и тестовой полос. Визуализация полос может достигаться использованием окрашенных реагентов, например, наночастиц золота, известных своими исключительными адсорбционными свойствами, химической инертностью, высоким молярным коэффициентом поглощения, а также возможностью модификации их поверхности, в частности олигонуклеотидами.

Цель данной работы — разработка принципиальной схемы функционирования тест-системы на основе наночастиц золота (НЧЗ) и ДНК с достоверным визуальным выявлением контрольной и тестовой полос. Были исследованы способы повышения специфических и минимизации неспецифических взаимодействий между ДНК-зондом на контрольной линии и комплементарной ДНК и между конъюгатами НЧЗ-ДНК и поверхностью тест-полоски. На специфичность и чувствительность тест-системы могут влиять эффективность иммобилизации ДНК-зондов, материалы подложек тест-системы и состав растворов, используемых для их обработки, количества конъюгатов НЧЗ-ДНК, геометрия тест-полоски, а также состав буфера, добавляемого к анализируемому образцу.

В ходе данной работы было показано, что с увеличением соотношения стрептавидина к биотинилированному ДНК-зонду увеличивается эффективность иммобилизации ДНК-зонда на нитроцеллюлозной мембране (НЦМ), причем в отсутствие стрептавидина иммобилизация неэффективна. Однако олигонуклеотиды, содержащие флуоресцеин, неспецифически взаимодействуют с мембраной с эффективностью около 15%. В ходе исследования взаимодействия ДНК-зонда с комплементарными и некомплементарными олигонуклеотидами было зафиксировано разное распределение флуоресценции на НЦМ, что говорит о эффективном взаимодействии комплементарных олигонуклеотидов на НЦМ.

При анализе различных составов блокирующих растворов было показано, что обработка подложки для образца блокирующим буфером, содержащим BSA, снижает количество конъюгатов НЧЗ-ДНК, неспецифически связавшихся с подложкой, а обработка мембраны Tween 20 создает более равномерное распределение анализируемого раствора на НЦМ. Было изучено влияние солевого барьера на чувствительность детекции. Показано, что конъюгаты НЧЗ с ДНК, комплементарной ДНК-зонду, связываются в контрольной зоне с проявлением красного пятна в отличие от конъюгатов НЧЗ с ДНК, некомплементарной ДНК-зонду.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-24-00505.*





**Создание модельной клеточной линии с целью изучения протеостаза полноразмерного мутантного хантингтина (ключевого фактора развития болезни Хантингтона)**

**Готманова Н.Н., Бачева А.В.**

*Инженер 1-й категории*

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

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

Болезнь Хантингтона (Гентингтона, БХ) — тяжелое наследственное неизлечимое нейродегенеративное заболевание, фундаментальным генетическим фактором которого является патологическая мутация в гене *HTT*, кодирующем хантингтин (Htt), повсеместно экспрессируемый белок массой около 350 кДа [1]. Хантингтин вблизи своего N-конца содержит полиглутаминовый (полиQ-) тракт, кодируемый сплошными CAG-тринуклеотидными повторами в первом экзоне *HTT*, и, благодаря особенностям своей структуры, координирует ряд жизненно важных процессов в цитоплазме и ядрах нейронов. Мутантный вариант хантингтина (mHtt) с удлиненным полиQ-трактом склонен к образованию труднорастворимых внутриклеточных агрегатов, которые способны вызвать протеостатический коллапс в нейронах, их дисфункцию и гибель [2].

Механизмы утилизации агрегатов мутантного хантингтина посредством убиквитин-протеасомной системы, шаперонов и аутофагии являются предметом ряда современных исследований [3]. Однако молекулярные события, связывающие образование агрегатов и возникновение дисбаланса протеостаза, а также причины протеотоксичности агрегированных форм мутантного хантингтина до сих пор детально не установлены. В большинстве исследований протеостаза mHtt задействован лишь экзон 1 белка (82 а.о.), что не способно воспроизвести полный репертуар БХ-ассоциированных молекулярных нарушений [2]. В связи с этим всестороннее изучение протеостаза полноразмерных форм нормального и мутантного хантингтина в различных модельных системах остается актуальным. Работа направлена на создание клеточной модели болезни Хантингтона и выявление особенностей функционирования протеолитической машинерии клетки в рамках созданной модели, а также на определение способности протеасомы и других протеаз расщеплять белки и пептиды, содержащие удлиненные полиглутаминовые фрагменты. Для этого созданы модельные трансгенные клеточные линии на основе клеток нейробластомы Neuro-2a с индуцибельной экспрессией нормального либо мутантного полноразмерного хантингтина. Методом иммуноцитохимического окрашивания клеток продемонстрировано образование цитоплазматических и внутриядерных агрегатов мутантного хантингтина. Наличие хантингтина в составе данных агрегатов дополнительно подтверждено с помощью подхода filter trap assay. В рамках данных моделей показано влияние сверхэкспрессии форм хантингтина на активность протеасомы, а также на продукцию протеасомных субъединиц и регуляторов. Применение подобных моделей для тестирования библиотек соединений может способствовать выявлению новых терапевтических средств, способных улучшить состояние пациентов с болезнью Хантингтона.

*Авторы выражают благодарность Бобик Т.В. (ИБХ им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН) и Ежову А.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет) за вклад в проведение экспериментов, обработку и интерпретацию полученных данных.*

#### **Литература**

1. Saudou F., Humbert S. The Biology of Huntingtin // *Neuron*. 2016. Vol. 89, № 5. P. 910–926.
2. Ilarioshkin S.N. et al. Molecular Pathogenesis in Huntington's Disease // *Biochemistry Moscow*. 2018. Vol. 83, № 9. P. 1030–1039.
3. Jimenez-Sanchez M. et al. Huntington's Disease: Mechanisms of Pathogenesis and Therapeutic Strategies // *Cold Spring Harb Perspect Med*. 2017. Vol. 7, № 7. P. a024240.





**Наноразмерные системы доставки вориностата и доксорубина для комбинированной терапии рака молочной железы человека**  
**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, 5 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)*

Согласно проведенным Munster и соавт. клиническим испытаниям I фазы совместное применение ингибитора гистондеацетилаз вориностата (N-гидрокси-N'-фенил-октандиамид, SAHA), с генотоксическим препаратом доксорубицином (DOX), является перспективным и безопасным для терапии солидных опухолей [1].

В данной работе была разработана и оптимизирована технология получения наночастиц (НЧ) на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA) и модифицированного полиэтиленгликолем PLGA (PLGA-PEG) с совместной инкапсуляцией DOX и SAHA в мольном соотношении, проявляющем наиболее сильный синергический эффект (1:30 соответственно) в отношении различных клеточных линий рака молочной железы человека [2].

Для получения НЧ PLGA применялся метод двойных эмульсий с последующим упариванием растворителя. Для оптимизации технологии получения нанопрепарата применялись трехфакторные, трехуровневые планы Бокса-Бенкена. Исследовали влияние количества PLGA, объема дихлорметана и концентрации поливинилового спирта на размер наночастиц и общее содержание SAHA. Были определены оптимальные параметры, позволяющие получать НЧ, обладающие минимальным размером и наибольшим общим содержанием SAHA [3].

На основе разработанной технологии получения НЧ из PLGA/PLGA-PEG было подобрано значение оптимальной загрузки DOX. Полученные наночастицы обладали средним размером 211 нм,  $\zeta$ -потенциалом  $-25.4$  мВ, общим содержанием SAHA 1.75 масс. % и DOX – 0.13 масс. %.

Была показана способность комбинированных НЧ ингибировать рост клеток на 2D и 3D моделях клеток рака молочной железы человека линий MCF-7, SKBR-3 и MDA-MB-231. Совместное включение SAHA и DOX в НЧ повышало эффективность в отношении всех культур клеток HER2-положительного подтипа.

Таким образом, синтезированные НЧ с совместной инкапсуляцией DOX и SAHA являются перспективными для дальнейших исследований *in vivo*.

*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. Моллаева М. Р. и др. Оценка синергетического эффекта комбинации доксорубина и вориностата в отношении опухолевых клеток молочной железы с помощью модели Loewe // *Антибиотики и Химиотерапия*. 2023. Т. 68, № 7-8. С. 53-61.
3. Gulyaev I. A. et al. Design of SAHA-Loaded PLGA Nanoparticles Aimed for Use in Breast Cancer Combination Therapy // *Physics of Atomic Nuclei*. 2023. Vol. 86. № 11, P. 1-6.



## Новые структурные каркасы цитотоксичных и селективных противоопухолевых препаратов на основе 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазолов

Дагаев Н.Д.,<sup>1</sup> Колчанова А.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>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет биоинженерии и биоинформатики, Москва, Россия

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

Для повышения эффективности поиска структурных каркасов селективных противоопухолевых препаратов используются разнообразные виды высокопроизводительного скрининга (HTS). С их помощью возможно исследовать широкий массив различных соединений и отбирать наиболее перспективные из них, оптимизируя структуру.

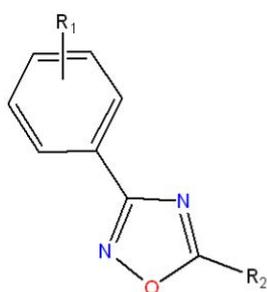
В данной работе было применено два метода оценки цитотоксичности и селективности противоопухолевых препаратов.

На первом этапе для «сканирования» химического пространства возможных каркасов применялись сокультуры клеток опухолевой (A549, MCF7) и неопухолевой (VA13, MCF10A) этиологии, меченных экспрессией флуоресцентных белков (eGFP и Katushka2S соответственно) [1].

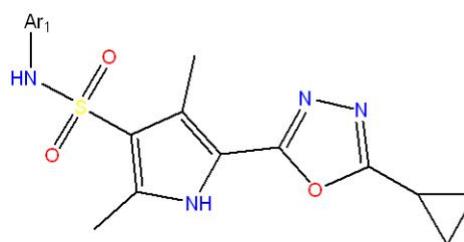
Цитотоксичность и селективность соединений вычислялась по соотношению сигналов eGFP и Katushka2S. С помощью данного метода HTS было проанализировано 4992 соединения из библиотеки Chemrag и после отбора было сформировано 4 кластера соединений со схожими каркасами (значение параметра FragFr внутри кластера выше 0.7).

На втором этапе отобранные соединения анализировались с помощью метода МТТ assay. Выживаемость рассчитывалась по интенсивности окрашивания инкубированных клеток формазаном – продуктом восстановления добавляемого красителя МТТ. Селективность рассчитывалась по отношению интенсивностей для монокультур опухолевой и неопухолевой этиологий (между A549 и VA13, MCF7 и НЕК293Т).

Наиболее перспективными с точки зрения селективности противоопухолевыми соединениями оказались производные 1,2,4-оксадиазола и 1,3,4-оксадиазола.



Каркас 1 (производные 1,2,4-оксадиазола)



Каркас 2 (производные 1,3,4-оксадиазола)

Рис. 1. Структурные каркасы наиболее перспективных с точки зрения цитотоксичности и селективности противоопухолевых соединений

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-14-00099

### Литература

1. 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.



## Комбинации с противогрибковой активностью на основе антимикробных пептидов и ферментов с лактоназной активностью

Домнин М. В., Асланлы А. Г., Ефременко Е. Н.

Студент, 6 курс специалитета

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

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

Одним из важных механизмов резистентности к антимикробным препаратам у грибов так же, как и у бактерий, является кворумный ответ (Quorum sensing, QS). В роли автоиндукторов QS часто выступают лактонсодержащие сигнальные молекулы [1]. Ранее было показано, что ферментативный гидролиз бактериальных лактонсодержащих сигнальных молекул QS может быть потенциальным способом противодействия развитию у бактерий антимикробной резистентности [2].

Также было установлено, что комбинирование ферментов, проявляющих лактоназную активность, с антимикробными пептидами (АМП), представляющими собой перспективные средства подавления микробной резистентности, индуцированной лактон-содержащими молекулами QS [3,4], является эффективной стратегией получения новых эффективных антимикробных препаратов.

В данной работе первично с использованием метода молекулярного докинга впервые были получены модели взаимодействия 11 ферментов с различными лактонсодержащими сигнальными молекулами кворумного ответа грибов и проанализированы характеристики взаимодействий в полученных моделях «фермент-молекула QS». На основе полученных результатов компьютерного моделирования были отобраны наиболее перспективные, с точки зрения возможного эффективного катализа, ферменты. Далее экспериментально были определены их каталитические характеристики в реакциях гидролиза лактон-содержащих кворумных молекул грибов, среди которых  $\gamma$ -гепталактон, бутиролактон I и мультиколиевая кислота были выявлены как наиболее подходящие субстраты для эффективного протекания гидролитических реакций с лактоназами. Для исследования влияния комбинирования ферментов, проявляющих лактоназную активность, с АМП были смоделированы взаимодействия 11 ферментов с 32 различными АМП и определены наиболее рациональные комбинации. Для оценки влияния комбинирования ферментов с АМП на эффективность их противогрибкового действия была исследована антимикробная активность действия комбинаций фермент/АМП в отношении клеток различных грибов и дрожжей.

Три фермента (бактериальная лактоназа AiiA, органофосфатгидролаза His<sub>6</sub>-OPH и металло- $\beta$ -лактамаза NDM-1) и их комбинации с 8 молекулами АМП (Бацитрацином, Колистином, Lfamprin B, Микафунгином, Пепстатином А, Полимиксином Б, Темпорином В и Тиротрицином) проявляли максимальную антифунгальную активность.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФ №23-14-00092.

### Литература

1. Fungal Quorum-Sensing Molecules and Inhibitors with Potential Antifungal Activity: A Review / A. Mehmood [et al] // *Molecules*. 2019. Vol. 24. № 10. P. 1950.
2. Novel approach to Quorum Quenching: rational design of antibacterials in combination with hexahistidine-tagged organophosphorus hydrolase / A. Aslanli [et al] // *Biol. Chem.* 2018. Vol. 399. № 8. P. 869.
3. Antimicrobial Peptides: a New Frontier in Antifungal Therapy / G. B. Cesare [et al] // *mBio*. 2020. Vol. 11. № 6.
4. “Universal” Antimicrobial Combination of Bacitracin and His<sub>6</sub>-OPH with Lactonase Activity, Acting against Various Bacterial and Yeast Cells / A. Aslanli [et al] // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. Vol 23. P 9400.





## Получение и характеристика блок-иономерных комплексов на основе фермента супероксиддисмутазы

*Дорощенко А.В., Лопухов А.В., Клячко Н.Л.*

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*E-mail: [alexey07251@gmail.com](mailto:alexey07251@gmail.com)*

Супероксиддисмутаза (СОД, КФ 1.15.1.1) – антиоксидантный фермент, катализирующий превращение супероксид аниона-радикала  $O_2^-$  в пероксид водорода и кислород. СОД присутствует во всех клетках, метаболизирующих кислород, и защищает их от разрушающего действия супероксидного аниона-радикала, образующегося при различных ферментативных реакциях, действии ионизирующего излучения и апоптозе.

Данный фермент обладает противовоспалительной активностью, вследствие чего имеет потенциальное применение при лечении воспалительных процессов при различных травмах и ожогах. Использование СОД в терапии осложняется активностью протеолитических ферментов организма, связыванием с белками плазмы крови. Перспективным методом увеличения времени циркуляции терапевтического фермента является его включение в комплекс на основе блок-сополимера.

Целью данной работы является синтез и характеристика блок-иономерных комплексов на основе фермента супероксиддисмутазы и катионного блок-сополимера состава полиэтиленгликоль-поли-L-лизин (PEG-PLL), сшитых с использованием сшивающего агента бис-сульфосукцинимидил суберата ( $BS^3$ ). Оболочка из блок-сополимера способствует стабильности частиц, а использование сшивающего агента предотвращает вытеснение полианиона.

В ходе работы были синтезированы наночастицы с мольным соотношением PEG-PLL/СОД/ $BS^3$  1:2:1. Определенный методом анализа траекторий наночастиц (NTA) гидродинамический диаметр составил  $162.3 \pm 1.7$  нм с коэффициентом полидисперсности 0,197. Активность фермента в наночастицах составила  $6,04 \cdot 10^5$  ЕД/мл, что соответствует 28% от активности нативного фермента. Концентрация белка в наночастицах составила 1,01 мг/мл. Цитотоксичность полимера и наночастиц в отношении культуры клеток Нек 293 определялась с использованием МТТ-теста. Значение  $IC_{50}$  для полимера PEG-PLL составило 2,65 мкМ. Показано, что в диапазоне активности фермента 10 - 60 кЕД/мл наночастицы не проявляют токсичности, содержание живых клеток составило больше 85%. Противовоспалительная активность наночастиц была изучена на моделях клеточного воспаления, индуцированного пероксидом водорода и трет-бутил гидропероксидом.

*Работа частично поддержана грантом РНФ 22-13-00261, темами с гос. регистрацией 121041500039-8 и 123032300028-0, и Программой развития МГУ.*



**Получение безмаркерных штаммов *Penicillium verruculosum*****Ерошенко Н.С.<sup>1</sup>, Синельников И.Г.<sup>2</sup>, Зоров И.Н.<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: [nikita.eroshenko@chemistry.msu.ru](mailto:nikita.eroshenko@chemistry.msu.ru)

Рекомбинантные ферменты являются основой промышленной биотехнологии. В наши дни с помощью основных экспрессионных систем: бактерий, грибов и дрожжей создаются штаммы для получения основных ферментов для пищевой и кормовой промышленности. В стандартном виде процесс получения штаммов продуцентов представляет собой процесс введение в хромосому штамма реципиента экспрессионной кассеты, содержащей целевой ген, а также управляющие элементы. Но помимо интеграции целевого гена, в процессе трансформации происходит вставка других элементов векторной системы, такие как: точка начала репликации (*ori*) и гены устойчивости к антибиотикам. Однако современные требования к штамм-продуцентам промышленных ферментов регламентируют отсутствие данных элементов в геноме, вследствие чего необходима разработка новой стратегии получения рекомбинантных штаммов.

Целью работы является апробация двух систем трансформации для получения штаммов-продуцентов на основе гриба *Penicillium verruculosum*, не несущих в геноме последовательностей, которые могли бы быть распознаны методами детекции «residual host components».

В рамках исследования были протестированы два подхода. В первом методе интеграция вектора экспрессии осуществлялась с использованием агробактерий *Agrobacterium tumefaciens* [1]. Был разработан дизайн плазмиды на основе челночного вектора pCambia1300, содержащего: ген *XylE* под управлением нативного промотора целлюбогидролазы I (*CBHI*), селективный ген гомологичной нитрат редуктазы (*niaD*). Часть вектора, несущая эти элементы была фланкирована направляющими элементами T-плазмиды, для селективного переноса в клетки грибов. Вектор, использовался для трансформации *Agrobacterium tumefaciens*, после чего культуру *Agrobacterium* использовали в качестве носителя для интеграции целевого гена в геном гриба. Трансформация гриба проводилась сокультивированием. Было показано, что метод агробактериальной трансформации позволяет получать экспрессионные штаммы, содержащие ген ксиланазы E. Однако методами ПЦР в реальном времени было установлено, что 90% трансформантов несли в себе вспомогательные элементы из плазмиды.

Во втором подходе трансформация проводилась по методу PEG-опосредованной трансформации [2]. Была разработана векторная система, позволяющая удалять вспомогательные элементы из вектора перед трансформацией. Плазмида, названная pFTB-SS\_ХylE, была использована для тестирования новой системы. После трансформации были получены клоны, имеющие фенотип *NiaD*<sup>+</sup> и содержащие ген *XylE* в хромосомной ДНК. Скрининг трансформантов показал отсутствие генов *ampR* и *ori* в хромосомной ДНК. 85% трансформантов несли более 1 копии гена *XylE*.

**Литература**

1. Michielse C. B. и др. *Agrobacterium*-mediated transformation of the filamentous fungus *Aspergillus awamori* // Nat. Protoc. 2008. Т. 3. № 10. С. 1671–1678.
2. Díaz A. и др. Genetic Transformation of the Filamentous Fungus *Pseudogymnoascus verrucosus* of Antarctic Origin // Front. Microbiol. 2019. Т. 10





**Наночастицы берлинской лазури  
как метки в латеральном проточном иммуноанализе**  
*Зарочинцев А.А., Самсонова Ж.В., Осипов А.П.*

*Студент, 6 курс специалитета*

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

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

В последнее десятилетие в исследованиях в области латерального проточного иммуноанализа (ЛПИА) особое внимание уделяют методам повышения чувствительности анализа, основанным на усилении регистрируемого сигнала, в том числе с использованием меток на основе ферментов, что позволяет накапливать окрашенный продукт в тестовой зоне аналитической полоски. Данный подход позволяет снизить предел обнаружения аналита вплоть до нескольких порядков и не требует дорогостоящего оборудования, однако ферментативная природа катализаторов накладывает ограничения на их стабильность при хранении, так и эксплуатации. Возможная альтернатива ферментативным меткам — наночастицы с каталитической активностью, известные как нанозимы. Среди материалов для нанозимов особое место занимает берлинская лазурь (БЛ) — её яркая окраска позволяет использовать наночастицы (НЧ) БЛ в качестве колориметрических меток, а высокая пероксидазная активность БЛ сохраняется в широком диапазоне рН, концентраций субстрата и температуры. При этом использование БЛ в ЛПИА практически не исследовано [1].

В данной работе НЧ БЛ были исследованы в качестве каталитических меток для ЛПИА. Кубические НЧ БЛ были синтезированы по методике, описанной в работе [2] и охарактеризованы методами динамического светорассеяния (ДСР),  $d_{\text{ср}}$  составил  $28 \pm 1$  нм и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), длина ребра куба составила  $22 \pm 2$  нм. Каталитическую активность НЧ БЛ оценивали в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ) перекисью водорода. В пересчёте на НЧ,  $k_{\text{cat}}$ , рассчитанная согласно модели Михаэлиса-Ментен, составила  $140 \pm 10$  с<sup>-1</sup>, что в пределах порядка совпадает с  $k_{\text{cat}}$  для пероксидазы хрена (ПХ).

Методом электростатической сорбции получены конъюгаты НЧ БЛ с антивидовыми антителами кролика к IgY кур. Установлено, что конъюгация приводит к значительному повышению (до 140%) гидродинамического диаметра частиц и сдвигу максимума поглощения в более длинноволновую область. Оптимизированы условия проведения ЛПИА куриных IgY, обеспечивающие условия полной десорбции НЧ БЛ и протекания по мембранам (рН, буферная система, содержание ПАВ). Установлено, что оптимальным является буфер на основе 2-(N-морфолино)этансульфоновой кислоты (МЭС) с рН 6.0 и 0.1% Твин 20. Использование буфера на основе (МЭС) в данной работе предложено впервые.

Конъюгаты НЧ БЛ и антивидовых антител исследованы в ИФА и ЛПИА на модельной системе при определении IgY кур, сорбированных на поверхность. Использование НЧ БЛ в качестве меток позволяет на порядок увеличить аналитический сигнал за счёт усиления субстратным раствором на основе ТМБ. Интенсивность аналитического сигнала до и после усиления сравнима с аналогичной системой на основе конъюгатов НЧ золота и анти-IgY антител с ПХ. Конъюгаты НЧ БЛ обладают высокой стабильностью — после 7 дней хранения при +4 °С потеря активности составила менее 10%.

### Литература

1. Panferov V.G., Zherdev A. V., Dzantiev B.B. Post-assay chemical enhancement for highly sensitive lateral flow immunoassays: a critical review // *Biosensors*. 2023. Vol. 13, №9. P. 866.
2. Čunderlová V., Hlaváček A., Horňáková V. et al. Catalytic nanocrystalline coordination polymers as an efficient peroxidase mimic for labeling and optical immunoassays // *Microchim. Acta*. 2016. Vol. 183, № 2. P. 651–658.





## Регулирование проницаемости ферментов в раковые клетки как ключевой подход к усилению терапевтической эффективности аспарагиназ при лечении лейкозов

**Злотников И.Д., Кудряшова Е.В.**

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: [izlotnikov2003@yandex.ru](mailto:izlotnikov2003@yandex.ru)

Терапевтическое применение противоопухолевых аспарагиназных препаратов, катализирующих гидролиз незаменимой аминокислоты L-аспарагина, основано на отсутствии или низкой активности L-аспарагинсинтаз в опухолевых клетках в отличие от здоровых. L-аспарагиназы из *E. coli* (EcA) и *Er. chrysanthemi* (ErA) используются в первой линии стандартной терапии острого лимфобластного лейкоза. Однако длительное применение белковых препаратов вызывает развитие сильного иммунного ответа, из-за этого терапию часто приходится прекращать преждевременно. Повышение переносимости L-аспарагиназ за счет повышения их модификации биосовместимыми полимерами, а также снижения иммуногенности способствует более полной реализации их терапевтического потенциала. Мы изучали препараты аспарагиназ из различных источников, включая *Thermococcus sibiricus* (TsA), *Melioribacter roseus* (MrA), *Erwinia carotovora* (EwA), *Wolinella succinogenes* (WsA) и *Rhodospirillum rubrum* (RrA). Оказалось, что каталитическая активность аспарагиназ, измеренная *in situ*, плохо коррелирует с их цитостатической активностью в отношении опухолевых клеток K562 и Raji. Это указывает на многофакторный механизм цитостатического действия ферментов. Мы показали, что в дополнение к способности гидролизовать L-аспарагин, некоторые аспарагиназы (например, RrA) способны усваиваться лейкозными клетками, что значительно усиливает противоопухолевую активность фермента.

Мы показали, что повышенная противоопухолевая активность L-аспарагиназы коррелирует со степенью интернализации фермента в раковые клетки, регулируемой конъюгацией аспарагиназы с поли- и олиго-катионами. Синтезировали четыре серии аспарагиназных конъюгатов с полиэтиленимин-полиэтиленгликолем, спермином, гликоль-хитозан-спермином, хитозан-полиэтиленимином, используя карбодиимидный подход. Характеристику полученных конъюгатов проводили с помощью ИК-спектроскопии. Используя ковалентную эозиную метку на ферменте с помощью флуоресцентной спектроскопии и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (CLSM), мы показали, что полученные аспарагиназные конъюгаты RrA и WsA могут проникать в лейкозные клетки K562 и Raji на 45% (для остальных ферментов до 25-30%) эффективнее по сравнению с нативными ферментами. Используя флуоресцентный субстрат, было показано, что активность аспарагиназы внутри раковых клеток возрастает до 5 раз, когда вместо нативных ферментов используются их конъюгаты. В будущем полученные результаты могут быть использованы для создания новых фармацевтических препаратов аспарагиназы с повышенной активностью и переносимостью.

Работа поддержана Российским научным фондом, грант № 22-24-00604. Работа выполнена с использованием оборудования (ИК микроскоп МИКРАН-3 (Simex, Новосибирск, Россия), ИК спектрометр Bruker Tensor 27 (Bruker, Германия), Jasco J-815 спектрометр кругового дихроизма (JASCO, Япония), Атомно-силовой микроскоп NTEGRA II (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия) программы развития Московского государственного университета





## Синтез и функционализация наночастиц магнетита карбоксильными и хлоростаннатными группами для конъюгации с антителами к фолиевой кислоте

Золотова М.О.<sup>1,2</sup>, Знойко С.Л.<sup>2</sup>, Синолиц А.В.<sup>2,3</sup>

Студент, 2 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

<sup>3</sup>ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

E-mail: [zolotovamaria333@gmail.com](mailto:zolotovamaria333@gmail.com)

Наночастицы магнетита широко используются в биологии и медицине, охватывая множество приложений: тераностика, доставка лекарств, магнитная сепарация и производство биосенсоров. Для обеспечения возможности использования магнитных наночастиц в этих приложениях поверхность магнитных наночастиц функционализируют для образования комплексов с различными биомолекулами. В данном исследовании был разработан новый метод модификации поверхности наночастиц магнетита с использованием хлорида олова, который дает возможность проводить эффективную одностадийную нековалентную конъюгацию с биомолекулами [1]. Предположительно, прочная связь с поверхностью наночастиц магнетита обусловлена связью атома олова на поверхности с атомом серы тиольной группы цистеина, входящего в состав антитела.

Наночастицы магнетита синтезировали методом соосаждения, оптимизированным с использованием дегазированной воды, атмосферы аргона и предварительной фильтрации растворов  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$ . Поверхность полученных наночастиц была функционализована цитратом натрия, кремниевой кислотой, карбоксильными группами, хлоридом олова. Изучали связывание с антителами к фолиевой кислоте наночастиц магнетита с помощью высокочувствительного метода количественного определения (MPQ – magnetic particle quantification) магнитных частиц, который был разработан в лаборатории Биофотоники ИОФ РАН [2,3].

Модифицированные хлоридом олова наночастицы магнетита способны связываться с антителами к фолиевой кислоте. Количество связанных антител с наночастицами магнетита, покрытыми хлоридом олова, оказалось между немодифицированными наночастицами и карбоксилированными наночастицами. Связывание антител с немодифицированными наночастицами является нековалентным, а с карбоксилированными наночастицами – ковалентным (через специальный реагент связывания – EDC), что указывает на то, что связывание антител с функционализированными хлоридом олова наночастицами магнетита сильнее, чем нековалентное, но слабее, чем ковалентное. Таким образом, можно рассматривать хлоростаннатированные наночастицы магнетита в качестве платформы для доставки лекарственных веществ.

### Литература

1. Zolotova M.O., Znoyko S.L., Orlov A. V., Nikitin P.I., Sinolits A. V. Efficient Chlorostannate Modification of Magnetite Nanoparticles for Their Biofunctionalization // *Materials* (Basel). 2024. Vol. 17, № 2. P. 349.
2. Zolotova M.O., Znoyko S.L., Orlov A. V., Nikitin P.I., Sinolits A. V. Synthesis of Carboxylated Magnetite Nanoparticles Covalent Conjugates with Folic Acid Antibody FA-1 for Lateral Flow Immunoassay // *The 2nd International Electronic Conference on Chemical Sensors and Analytical Chemistry*. Basel Switzerland: MDPI, 2023. P. 66.
3. 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.



**Аптамерные конструкции к EGFR для доставки доксорубина в клетки****Иванов Б. М.<sup>1</sup>, Антипова О.М.<sup>1</sup>, Самойленкова Н. С.<sup>2</sup>,  
Дзаријева Ф.М.<sup>2</sup>, Павлова Г.В.<sup>2,3</sup>, Копылов А.М.<sup>1,3</sup>***Студент, 4 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Институт Высшей Нервной Деятельности и Нейрофизиологии РАН, Москва, Россия*<sup>3</sup>*Национальный медицинский исследовательский центр нейрохирургии имени академика Н.Н. Бурденко**E-mail: [ivanovb661@yandex.ru](mailto:ivanovb661@yandex.ru)*

Рецептор эпидермального фактора роста (EGFR) – значимый молекулярный маркер глиобластомы (ГБ), злокачественной опухоли головного мозга [1]. EGFR может быть использован в качестве мишени для доставки к клеткам ГБ доксорубина (ДОКСа) – противоопухолевого препарата антрациклинового ряда, который способен интеркалировать в двуцепочечную ДНК. В настоящей работе в качестве направляющих частей конструкции использовались ДНК-аптамеры к EGFR: GR20 [2] и Gol1. Доставку ДОКСа осуществляли в составе аптамеров GR20 и Gol1, а также в составе нековалентного комплекса с аптамером, образованного ДОКСом, интеркалированным в двойную спираль дополнительного двутяжевого фрагмента (hh) аптамера. Аптамерные конструкции получили название GR20hh и Gol1hh соответственно.

Доставку ДОКСа осуществляли в составе аптамерных конструкций Gr20hh и Gol1hh, а также в составе неаптамерного ДНК-дуплекса hh. Эффективность интеркаляции ДОКСа в аптамер или конструкцию аптамера с дополнительным участком нуклеотидной последовательности, гибридизованным с комплементом, определяли с помощью флуориметрического титрования. Дополнительный двуцепочечный фрагмент аптамерных конструкций обеспечивал более прочное связывание ДОКСа. Цитотоксичность комплексов по отношению к клеткам оценивали с помощью метода xCelligence. Исследования проводили на модельных клетках MCF7 и A431 с низкой и высокой представленностью EGFR соответственно, на клетках культуры дермальных фибробластов DF1 с высокой представленностью рецептора, а также на клетках перевиваемой культуры ГБ пациента Sus с низкой представленностью EGFR.

Аптамеры и аптамерные конструкции эффективно связывают ДОКС, при этом он сохраняет свои токсические свойства. Действие комплекса аптамер-ДОКС на модельные клетки соответствует гипотезе о рецептор-опосредованной направленной доставке: для клеток A431 наблюдается повышенная, относительно свободного ДОКСа, скорость токсического действия комплекса с аптамером, а для клеток MCF7 – совпадает с действием чистого ДОКСа. Дуплекс hh+ДОКС оказывает замедленное действие на клетки независимо от представленности рецептора. Показано, что эффективность интеркаляции ДОКСа пропорциональна эффекту замедления токсического действия на клетки.

*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.



**Биолюминесцентная тест-система на основе живых клеток для быстрой оценки эффективности действия аминогликозидов****Каминская С.С.<sup>1,2</sup>, Ломакина Г.Ю.<sup>1</sup>, Угарова Н.Н.<sup>1</sup>***Студент, 2 курс магистратуры*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, факультет фундаментальных наук, Москва, Россия**E-mail: [kaminsk1902@yandex.ru](mailto:kaminsk1902@yandex.ru)*

В работе исследованы антибиотики аминогликозидного ряда - гентамицин, канамицин и неомицин, и приведено сравнение их действия. Оценка эффективности и механизма действия проводили методом биолюминесцентного скрининга на основе живых рекомбинантных клеток *E. coli*, экспрессирующих термостабильную люциферазу светляков *Luciola mingrelica*, нечувствительную к изменению рН.

Разработанная тест-система позволяет за 2-4 часа оценить эффективность действия антибиотиков, определить степень повреждения клеточной мембраны, изучить влияние антибактериальных агентов на систему синтеза/гидролиза АТФ и на дыхательный метаболизм клетки, выявить формирование клеток-персистеров по изменению уровня АТФ и люциферазы внутри и вне клеток. Персистеры представляют собой субпопуляцию устойчивых к антибиотикам клеток дикого типа.

Известно, что мишенью аминогликозидных антибиотиков являются рибосомы, поэтому изменение внутриклеточной люциферазной активности  $Luc_{in}$  может быть индикатором повреждения системы синтеза белка. Влияние антибиотиков близкого строения гентамицина, канамицина и неомицина для сравнения их между собой изучали при концентрациях от 0 до 1.6 мг/мл и концентрациях клеток от 20 до 500 млн кл/мл. Реакционные смеси инкубировали в среде LB при 37°C в аэрированных условиях в течение 4 часов и регистрировали кинетику изменения уровней  $ATP_{tot}$ ,  $ATP_{ex}$ , а также  $Luc_{in}$  и  $Luc_{ex}$ .

Определены минимальные ингибирующие концентрации аминогликозидов, для гентамицина и неомицина значения МИК оказались близки (1.6 мкг/мл), для канамицина – несколько ниже (1.2 мкг/мл). Можно предположить, что отсутствие метильных групп и большее число аминогрупп, способствующих лучшему проникновению через клеточную мембрану, делают канамицин более эффективным.

Остаточное содержание  $ATP_{in}$ , (рассчитанное по разности  $ATP_{tot} - ATP_{ex}$ ) в клетках свидетельствует о сохранении клетками жизнеспособности. Действительно, после отделения антибиотика и помещении клеток в свежую питательную среду клетки возобновляли рост. Из представленных антибиотиков неомицин показал более высокую эффективность и скорость действия по сравнению с канамицином и неомицином.

Полученные результаты могут использоваться при разработке новых модифицированных форм антибактериальных агентов при изучении эффективности и механизма их действия.

*Работа выполнена в рамках госрегистрационной темы МГУ имени М.В. Ломоносова Номер ЦИТИС 121041500039-8/*





## Разработка сенсоров на основе аптамеров для определения катионов тяжелых металлов

*Кешек А.К., Завьялова Е.Г.*

*Студент, 4 курс специалитета*

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

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

В настоящий момент актуальной проблемой, затрагивающей безопасность окружающей среды и здоровья человека, является загрязнение тяжелыми металлами, оказывающими высокое токсическое действие. Для обнаружения и контроля за распространением тяжелых металлов разрабатываются сенсоры, обладающие высокой чувствительностью к их присутствию. Широкое распространение получили биосенсоры на основе аптамеров – коротких одноцепочечных фрагментов ДНК и РНК, специфично связывающихся с определенной молекулой-мишенью. Образование комплекса аптамер-металл обусловлено способностью некоторых ионов металлов избирательно связываться с элементами вторичной структуры ДНК или РНК. Такие биосенсоры обладают рядом преимуществ, таких как высокая специфичность, высокая скорость реакции, совместимость с разнообразными аналитическими методами, обеспечивающими доступность наблюдения в реальном времени.

В качестве основного метода для выбора аптамеров была выбрана изотермическая титрационная калориметрия (ИТК), позволяющая напрямую измерить тепло, поглощающееся или выделяющееся в процессе комплексообразования. Метод не требует модификации молекул и измеряет сродство биомолекул в нативной форме. По результатам ИТК был выбран ДНК-аптамер PbApt\_1 [1], который связывает катионы свинца со стехиометрией 1:2 и обладает  $K_d=270$  нМ. Кросс-специфичность с другими катионами металлов не обнаружена.

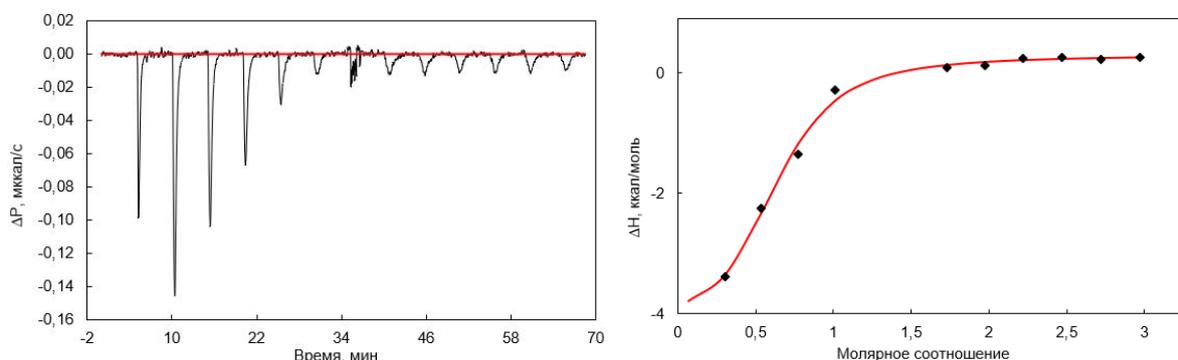


Рис. 1. Кривая ИТК взаимодействия аптамера PbApt\_1 с катионом свинца

По данным спектроскопии кругового дихроизма аптамер PbApt\_1 образует параллельный G-квадруплекс, который сохраняется в присутствии катионов свинца. Аптамер был использован в качестве узнающего элемента в органических полевых транзисторах с электролитическим затвором (EGOFET), позволяя специфически определять катионы свинца в водных растворах в присутствии катионов кадмия, меди, марганца (II), магния, кальция, калия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-73-00103.*

### Литература

1. Feng Gao, Cai Gao, Suyu He, Qingxiang Wang, Aiqun Wu. Label-free electrochemical lead (II) aptasensor using thionine as the signaling molecule and graphene as signal-enhancing platform // Biosens. Bioelectron. 2016, Vol. 81 P. 15-22.





## Эффективная доставка в клетки нуклеиновой кислоты в комплексах на основе биосовместимого блок-сополимера

*Козырев Н.А., Лопухов А.В., Клячко Н.Л.*

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*E-mail: [n.kozyrev99@gmail.com](mailto:n.kozyrev99@gmail.com)*

Генотерапия — это лечение заболеваний путем введения нуклеиновых кислот в клетки пациентов с целью направленного изменения дефектов, вызванных мутациями в ДНК, или придания клеткам новых функций. В основе лечения лежит то, что недостаток отдельных белков в тканях организма можно исправить, введя гены, которые их кодируют. Применение нуклеиновых кислот, а не самих белков обусловлено тем, что вторые провоцируют сильный иммунный ответ. При этом доставка нуклеиновых кислот довольно сложный процесс, к которому существует множество подходов. Одним из таких является использование катионных блок-сополимеров в качестве носителей.

Целью работы является создание платформы для эффективной доставки молекул нуклеиновой кислоты в клетки. Для этого используются биосовместимые блок-сополимеры, состоящие из блока полиэтиленгликоля и блока основе модифицированного полиаспартамида, несущего положительный заряд на каждом звене. Иономерный блок эффективно образует комплекс с молекулой отрицательно заряженной нуклеиновой кислоты, а фрагмент полиэтиленгликоля увеличивает стабильность полученных блок-иономерных комплексов в растворе.

В ходе работы путем двухстадийного синтеза был получен блок-сополимер состава метоксиполиэтиленгликоль-блок-поли{N-[N-(2-аминоэтил)-2-аминоэтил]аспартамид} (mPEG-pAsp(DET)). Выход продукта составил 80 %. Полученный полимер был охарактеризован с помощью <sup>1</sup>H ЯМР, степень полимеризации блока на основе модифицированного полиаспартамида составила 55. Цитотоксичность полученного блок-сополимера изучали *in vitro* на культуре клеток Нек 293, при концентрациях до 50 мкг/мл количество жизнеспособных клеток превышало 90 %.

Была изучена эффективность доставки плазмид, кодирующих флуоресцентные белки RFP и GFP, в клетки Нек 293 в комплексах с разным соотношением числа первичных аминогрупп полимера к числу ортоэфирных групп нуклеиновой кислоты. Эффективность доставки нуклеиновой кислоты определялась по отношению флуоресценции лизата клеток к общему содержанию белка в лизате, определяемому с помощью метода BCA. Результаты свидетельствуют, что повышение содержания трансфецирующего агента (блок-сополимера PEG-pAsp(DET)) увеличивает эффективность трансфекции, при этом не проявляя цитотоксичность в отношении исследуемой культуры клеток.

*Работа частично поддержана грантом РФФ 22-13-00261, темами с гос. регистрацией 121041500039-8 и 123032300028-0, и Программой развития МГУ.*



**Взаимодействие липосомальных форм левофлоксацина с легочным сурфактантом****Колмогоров И.М., Тимошенко В.А., Ле-Дейген И.М.***Студент, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: kolmogorov2001@mail.ru*

Фторхинолоны (ФХ) – это антибактериальные препараты широкого спектра, используемые в терапии различных инфекций, в том числе инфекциях дыхательных путей. Высокая активность против многих патогенов обуславливает перспективность использования фторхинолонов в протоколах лечения в том числе устойчивых социально-опасных инфекций, таких как лекарственно-устойчивых туберкулез. Однако до сих пор использование ФХ в клинической практике ограничено ввиду малой биодоступности в целевых тканях. В нашей лаборатории был разработан подход создания ингаляционных форм ФХ, основанный на включении активной молекулы в функционализированные липосомальные наноконтейнеры. Эксперименты *in vivo* показали высокое сродство к легочной ткани и улучшенные относительно свободного препарата фармакокинетические параметры [1], что дает основание предполагать потенциальную перспективность данного подхода. Однако для дальнейшей разработки оптимальной формуляции необходимо понимать характер взаимодействия контейнеров с лёгочным сурфактантом (ЛС).

Таким образом, целью работы стало изучение взаимодействия липосомальной системы доставки из дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ) и кардиолипина (КЛ) в массовом соотношении 80:20, а также при модификации системы маннозилированным хитозаном (Хитман) с молекулярной массой 6 кДа и степенью маннозилирования 15%.

Липосомы получали методом пассивной загрузки, выпариванием растворителя из хлороформного раствора липидов с последующим добавлением препарата, обработкой ультразвуком и диализом. Добавлением раствора Хитмана была проведена модификация липосомальной системы. Размер полученных липосом составил  $103 \pm 3$  и  $128 \pm 8$  нм, а  $\zeta$ -потенциал составил  $-21,5 \pm 0,3$  и  $+6 \pm 4$  мВ для немодифицированных и модифицированных липосом соответственно.

В работе был применен метод Ленгмюра, обладающий высокой чувствительностью к изменению характера поведения монослоя ПАВ при наложении внешней нагрузки. Сравнивали изотерм сжатия зависимости приложенной нагрузки на единицу площади от площади, занимаемой одной молекулой образцов ЛС, ЛС+ДПФХ:КЛ и ЛС+ДПФХ:КЛ-Хитман. Обнаружено, что при взаимодействии монослоя ЛС с ненагруженными липосомами ДПФХ:КЛ изотерма сжатия приобретала плато, которое свидетельствует об образовании островков слияния двух мембран, что при использовании *in vivo* может приводить к быстрому высвобождению препарата в альвеолярные макрофаги лёгкого.

Иная картина наблюдается при взаимодействии монослоя ЛС с липосомами ДПФХ:КЛ-Хитман. Изотерма сжатия свидетельствует о том, что не происходит слияние липосом с ЛС, что позволяет предотвратить преждевременное высвобождение препарата и потенциально может способствовать пролонгированному действию лекарственных препаратов и улучшению терапии.

Таким образом, функционализирование липосомальных контейнеров производными хитозана существенным образом влияет на взаимодействие с легочным сурфактантом, препятствуя преждевременному слиянию и высвобождению содержимого, что открывает новые перспективы в разработке ингаляционных форм антибактериальных препаратов

**Литература**

1. Le-Deygen I. et al. Liposomal Forms of Fluoroquinolones and Antifibrotics Decorated with Mannosylated Chitosan for Inhalation Drug Delivery //Pharmaceutics. – 2023. – Т. 15. – №. 4. – С. 1101.





## Высокоэффективная конверсия полисахаридов свекловичного жома в технические сахара сбалансированным ферментным комплексом, полученным на основе грибоного штамма *Penicillium verruculosum*

Комарова М.И.<sup>1</sup>, Волков П.В.<sup>2</sup>

Студент, 6 курс специалитета

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

<sup>2</sup>ФИЦ Биотехнологии РАН, Институт биохимии имени А.Н. Баха, Москва, Россия  
E-mail: [komarova.maria.iv@gmail.com](mailto:komarova.maria.iv@gmail.com)

На протяжении десяти лет в России с каждым годом увеличиваются объемы переработки сахарной свеклы (СС), в процессе которой образуется свекловичный жом (СЖ) - отход, составляющий от 80 до 85% от общего объема переработанной СС. В силу сложности переработки СЖ с/х животными, лишь небольшая его часть сушится и идет на корм скоту, основная же часть, составляющая примерно 6 тыс. тонн ежегодно, остается в виде отходов. Технические сахара (глюкоза и арабиноза), полученные путем ферментативного осахаривания полисахаридов СЖ, далее могут быть использованы в качестве источника углерода в процессе микробиологического синтеза [1].

Клеточная стенка корнеплодов СС в основном состоит из целлюлозы, гемицеллюлозы и пектина [2], поэтому, ферментативный гидролиз СЖ требует использования мультиферментного комплекса, который сочетает в себе целлюлазы, гемицеллюлазы и пектинлиазу. Фермент  $\alpha$ -L-арабинофуранозидаза, гидролизующий нередуцирующие и терминальные  $\alpha$ -L-1,2-,  $\alpha$ -L-1,3-арабинофуранозильные остатки арабиноксилана и L-арабинана. Пектинлиаза, в свою очередь, катализирует реакцию расщепления  $\alpha$ -1,4-D-гликозидной связи между метоксилированными остатками галактуроновой кислоты пектина посредством  $\beta$ -элиминирования с образованием  $\Delta$ -4,5-ненасыщенного продукта.

Штамм *Penicillium verruculosum* в многолетних исследованиях зарекомендовал себя мощным источником ферментов целлюлолитического профиля, а также высокой продуктивностью по общему секретлируемому белку [3]. Поэтому штамм-реципиент гриба *P. verruculosum* 537 был использован как микробиологическая платформа для создания высокоактивного продуцента комплекса собственных целлюлаз, гетерологичных  $\alpha$ -L-арабинофуранозидазы и пектинлиазы гриба *P. canescens*.

Генно-инженерными методами *pelA* и *abf70* гены, кодирующие пектинлиазу и арабинофуранозидазу *P. canescens*, соответственно, были клонированы в экспрессионный вектор под контролем сильного индуцибельного промотора *cbh1* гена. Полученные плазмиды, были использованы для трансформации штамма-реципиента и получения продуцентов вышеуказанных ферментов в пределах одного штамма. Перспективные трансформанты были отобраны по критерию наиболее эффективного гидролиза СЖ с высоким выходом глюкозы и арабинозы. Проведено культивирование лучших штаммов в биореакторах и получены сухие ферментные препараты, которые планируется использовать в более масштабных объемах.

### Литература

1. Семенова М. В., Курышкина М. С., Сеницын А. П. Синергическое взаимодействие арабиназ разного типа действия при биоконверсии свекловичного жома и яблочных выжимок. // Прикл. биохим. микробиол. 2023. Т. 59. №2. С. 182-190.
2. McCready R. M. Polysaccharides of sugar beet pulp. A review of their chemistry.// J. Am. Soc. Sugar Beet. 1966. Vol. 14. P. 260-270.
3. Сеницын А.П., Сеницына О.А., Зоров И.Н., Рожкова А.М. Возможности экспрессионной системы гриба *Penicillium verruculosum* для получения продуцентов ферментов, обеспечивающих эффективную деструкцию возобновляемой растительной биомассы (Обзор). // Прикл. биохимия и микро-биол. 2020. Т. 56. №6. С.551-560.



**Термодинамические аспекты взаимодействия левофлоксацина с сывороточным альбумином, модифицированным  $\beta$ -циклодекстрином****Копнова Т.Ю., Якупова Л.Р., Скуредина А.А., Кудряшова Е.В.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [kopnovataty@gmail.com](mailto:kopnovataty@gmail.com)

Левофлоксацин (ЛФ), антибактериальный препарат, широко применяющийся для борьбы с различными бактериальными инфекциями. Длительное использование ЛФ может привести к появлению нежелательных побочных эффектов, что подчеркивает необходимость разработки новых подходов к его доставке для повышения эффективности терапии. Образование комплексов ЛФ с циклодекстринами (ЦД) и полимерными частицами, основанными на них (ПолЦД), может способствовать улучшению его растворимости и биодоступности. Исследование влияния ЦД на взаимодействие с человеческим сывороточным альбумином (ЧСА) представляет собой ключевой аспект, учитывая важность влияния связывания с белками плазмы крови на характеристики лекарственных средств и их распределение в организме. ЧСА, будучи одним из наиболее распространенных белков плазмы крови человека, играет существенную роль в транспортировке различных веществ, включая лекарственные молекулы. Кроме того, ЧСА может быть использован непосредственно в качестве носителя лекарств, что подтверждается разработкой препаратов, таких как Амбраксан, где противоопухолевое средство стабилизируется ЧСА [1]. Проведение исследования влияния взаимодействий препарат-ЧСА имеет важное значение для последующего совершенствования методов терапии. Изучены термодинамические параметры взаимодействия комплекса (ЛФ+ЦД) с ЧСА, а также конъюгатами ЧСА-ЦД и ЧСА-ПолЦД (Таблица 1). Полученные данные свидетельствуют о существенных изменениях в характере взаимодействия ЛФ с ЧСА в присутствии ЦД и его полимерных производных. Включение ЛФ в полость ЦД приводит к заметному уменьшению константы связывания ЛФ-ЧСА в  $\sim 3$  раза, а также значительному снижению энтальпии ( $\Delta H$ ) в  $\sim 5$  раз и энтропии ( $\Delta S$ ) взаимодействия в  $\sim 8$  раз по сравнению со свободным ЛФ. Эти изменения могут указывать на значительное изменение механизма взаимодействия ЛФ с ЧСА. Предположительно, большие размеры комплекса ЛФ+ЦД могут препятствовать проникновению препарата в гидрофобные карманы альбумина, что приводит к предпочтительному взаимодействию с поверхностью белка за счет сил Ван-дер-Ваальса и образования водородных связей. Графтирование альбумина молекулами ЦД дополнительно увеличивает снижение константы связывания. Например, взаимодействие ЛФ с ЧСА-ЦД характеризуется константой связывания, которая в 10 раз меньше по сравнению с немодифицированным ЧСА.

Таблица 1. Термодинамические параметры взаимодействия сывороточного альбумина человека с левофлоксацином, pH 7.4, 37°C ( $P = 0.95$ ,  $n = 4$ ,  $r = 0.999$ )

	$n$	$K_a, 10^5 M^{-1}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/моль/К}$
ЧСА+ЛФ	$1.33 \pm 0.05$	$9.9 \pm 0.2$	$-35.6 \pm 0.1$	$-57.7 \pm 0.8$	$-71 \pm 2$
ЧСА+(ЛФ+ЦД)	$1.24 \pm 0.03$	$3.5 \pm 0.5$	$-32.9 \pm 0.3$	$-217.6 \pm 1.4$	$-596 \pm 4$
(ЧСА-ЦД)+ЛФ	$1.12 \pm 0.01$	$0.9 \pm 0.1$	$-29.4 \pm 0.1$	$-187 \pm 7$	$-510 \pm 20$
(ЧСА-ПолЦД)+ЛФ	$1.01 \pm 0.04$	$0.31 \pm 0.13$	$-26.68 \pm 0.2$	$-149 \pm 8$	$-400 \pm 20$

Эти результаты подчеркивают значимость исследования воздействия носителей, вроде циклодекстринов (ЦД), на взаимодействие лекарственных веществ с белками для разработки более эффективных систем доставки лекарств и их дальнейшего совершенствования.

Работа выполнена с использованием оборудования (FTIR-спектрометр Bruker Tensor 27, CD-спектрометр Jasco J-815, АСМ-микроскоп NTEGRA II) программы развития МГУ.

**Литература**

1. Fanali G. et al. // Mol. Aspects Med. Elsevier Ltd, 2012. Vol. 33, № 3. P. 209–290.





## Биорецепторные системы на основе композитных материалов для контроля качества биотехнологических процессов.

**Кузнецова Л.С.**

*Аспирант, 4 год обучения*

*Тульский государственный университет,  
естественно-научный институт, Тула, Россия*

*E-mail: [l.s.latunina@gmail.com](mailto:l.s.latunina@gmail.com)*

Актуальность контроля биотехнологических процессов связана с необходимостью обеспечения качества продукции и оптимизации производства. Так, в биотехнологии важен контроль процессов ферментации, производства биотоплива, биосинтеза органических соединений и в других биохимических процессах; в пищевой промышленности необходим контроль при производстве напитков (в т.ч. спиртных), молочной продукции, кондитерских изделий и консервированной продукции [1].

Цель данного исследования состоит в разработке биорецепторных систем на основе нанокompозитных материалов для контроля содержания глюкозы, лактата, этанола и крахмала в биотехнологических процессах. Биорецепторные системы содержат ферменты, иммобилизованные в проводящую матрицу на основе редокс-активных полимеров и углеродных нанотрубок. Редокс-активный полимер представляет собой биосовместимую полимерную основу (бычий сывороточный альбумин), ковалентно-связанную с медиаторами электронного транспорта феназинового типа.

На данной основе были сформированы 4 типа наиболее перспективных биорецепторных элементов, состав которых обеспечивает наилучшие характеристики аналитических устройств из ряда рассматриваемых по таким параметрам, как константа скорости гетерогенного переноса электронов, константа скорости взаимодействия с ферментом, сопротивление переносу заряда, в сравнении с аналитическими и метрологическими характеристиками устройств для анализа глюкозы, этанола, лактата и крахмала. Полученная система биорецепторных элементов была сформирована на графитовых печатных электродах и функционирует при следующих характеристиках (Таблица 1. Основные характеристики разработанных рецепторных систем)

Таблица 1. Основные характеристики разработанных рецепторных систем.

Рецепторная система	Глюкозо-оксидаза/ БСА-НК-УНТ	Алкогоксидаза /БСА-НК-УНТ	Лактатоксидаза/ БСА-НК-УНТ	$\gamma$ -амилаза+глюкозооксидаза/ БСА-НК-УНТ
Аналит	Глюкоза	Этанол	Молочная кислота	Крахмал
Рабочий диапазон	0,035 – 0,60 мМ	2,3 – 9 мМ	15 – 57 мМ	2 – 29 мг/дм <sup>3</sup>
Операционная стабильность, %	2,7	2,8	7,6	4,5
Время единичного измерения, мин	1-2	1-2	1-2	1-2
Долговременная стабильность, сут	30	7	7	14

В результате работы сформированы биорецепторные системы, успешно апробированные на образцах безалкогольных (соки, квасы), алкогольных (вина) напитков и модельных бродильных масс, результаты содержания глюкозы, этанола, лактата и крахмала различаются незначимо.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01220, <https://rscf.ru/project/23-73-01220/> и поддержки правительства Тульской области.*

### Литература

1. Villalonga A. et al. Electrochemical biosensors for food bioprocess monitoring //Current Opinion in Food Science. – 2022. – Т. 43. – С. 18-26.





## Получение конъюгатов ДНК и БСА с частицами кремнезема, полученными из биогенного сырья.

*Кулаков А.Ю., Тихомирова В.Е., Попова Е.В.*

*Студент, 1 курса специалитета*

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

*E-mail: [a.j.kulakov@gmail.com](mailto:a.j.kulakov@gmail.com)*

Эффективность доставки веществ в ткани растений можно повысить, используя носители различной природы, которые позволяют защитить молекулы активного вещества от внешней среды и обеспечить эффективное проникновение биомолекул в ткани. Благодаря своей распространенности и низкой стоимости кремнезем является оптимальным решением.

Целью работы было получение конъюгатов ДНК и бычьего сывороточного альбумина (БСА) с частицами кремнезема и изучение зависимости сорбции веществ на кремнеземе от условий среды.

В данной работе изучено влияние кислотности среды в интервале рН 3-7 на эффективность сорбции ДНК и БСА на частицах кремнезема. Для этого предварительно измельченные ультразвуковой обработкой и промытые соляной кислотой частицы ресуспендировали в буферных растворах, вносили ДНК и БСА и инкубировали на качалке при комнатной температуре. Далее смесь центрифугировали и измеряли концентрацию веществ в надосадочной жидкости.

Полученные данные показали, что сорбция ДНК происходила во всем изученном диапазоне рН и достигала 32 %. Максимальная эффективность сорбции БСА наблюдалась при рН 4 и составляла около 72 %. Отмечено, что добавление NaCl в раствор ДНК увеличивало эффективность сорбции на кремнеземе. Для подбора оптимального содержания NaCl мы варьировали его концентрацию от 0 до 150 мМ, параллельно варьируя кислотность среды. Повышение концентрации хлорида натрия способствовало увеличению сорбции на всем диапазоне рН, при этом, изменение концентрации хлорида натрия в промежутке от 25 мМ до 150 мМ слабо влияло на изменение процента сорбции. Также мы изучили влияние на сорбцию ДНК  $Mg^{2+}$  в интервале от 30 до 60 мМ, эксперименты показали увеличение процента сорбции до 28 % в присутствии выше 30 мМ сульфата магния.

Итогом работы стало нахождение зависимостей эффективности сорбции ДНК и БСА на частицах кремнезема, от условий среды: время сорбции, кислотность раствора, концентрации хлорида натрия и сульфата магния в растворе.





## Антибактериальные материалы на основе кремнийсодержащих матриц и октенидина, полученные с использованием микробных темплатов

Ланцова Е.А., Саверина Е.А.

Аспирант, 2 год обучения, младший научный сотрудник

Тульский государственный университет, лаборатория биологически активных соединений и биокомпозитов, Тула, Россия

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

Одной из серьезных мировых проблем является растущая резистентность микроорганизмов к противомикробным агентам [1]. Традиционным методом борьбы с бактериями является использование жидких форм антисептиков. Однако, это приводит к их увеличенному расходу, загрязнению окружающей среды и дальнейшему росту резистентности микроорганизмов [2]. Поэтому происходит синтез новых гибридных материалов с развитой пористой поверхностью и возможностью сорбции эффективных антибактериальных агентов. Для синтеза загрузочных матриц возможно применять использовать золь-гель метод с использованием силановых прекурсоров [3]. С целью формированию пористой поверхности в качестве шаблонов возможно применение клеток микроорганизмов (например, бактерий или дрожжей).

Сформированы гибридные кремнийсодержащие материалы на основе метилтриэтоксисилана и тетраэтоксисилана с использованием клеток *Ogataea polymorpha* ВКМ У-2559 для формирования пор, а также без использования клеток. Матрицы отжигали в диапазоне температур от 200 до 1200 °С. В матрицы был адсорбирован октенидиндигидрохлорид (ОКТ). С помощью метода УФ-спектроскопии были определены сорбционные свойства материалов, высвобождение октенидина из пор.

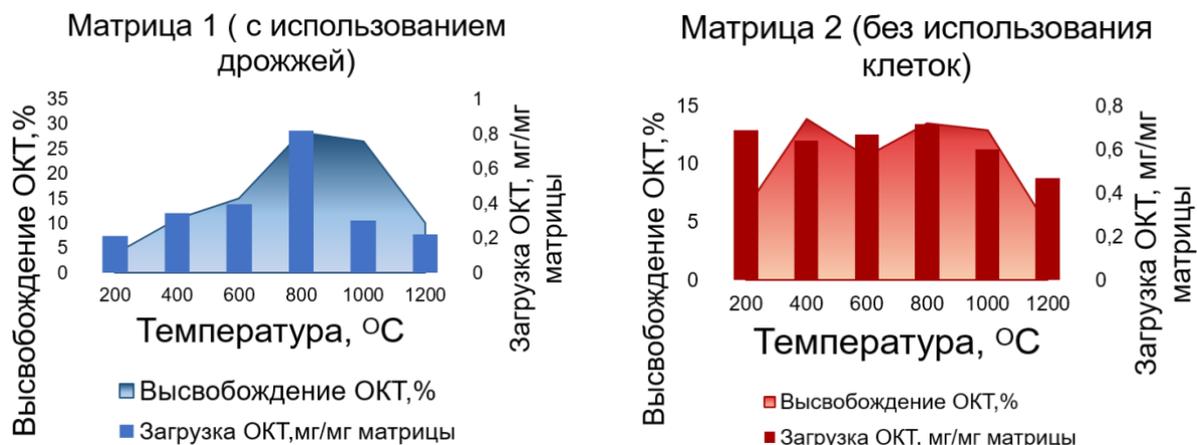


Рис. 1. Зависимость высвобождения ОКТ и количество адсорбированного ОКТ от температуры отжига

Таким образом, наиболее перспективен материал, сформированный с использованием дрожжей, и отожженный при температуре 800°C, поскольку отличается высокой загрузочной способностью и большим процентом высвобождения антисептика по сравнению с другими материалами.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант РНФ № 23-23-00410, <https://rscf.ru/project/23-23-00410>) и поддержке правительства Тульской области.

### Литература

1. Murray C.J.L. et al. Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: a systematic analysis // Lancet. Elsevier, 2022. Vol. 399, № 10325. P. 629–655.
2. Li W. et al. Surface Design for Antibacterial Materials: From Fundamentals to Advanced Strategies // Adv. Sci. John Wiley & Sons, Ltd, 2021. Vol. 8, № 19. P. 2100368.
3. Zhong X. et al. One-pot self-assembly strategy to prepare mesoporous silica-based nanocomposites with enhanced and long-term antibacterial performance // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2022. Vol. 650. P. 129654.





## Формуляция и характеристика полимерных мицелл для доставки препарата для терапии ВИЧ

Лапаник А.Д.,<sup>1</sup> Лопухов А.В.,<sup>1</sup> Макаров В.А.,<sup>2</sup> Клячко Н.Л.<sup>1</sup>

Студент, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Химический факультет Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФИЦ Биотехнологии РАН: Лаборатория Биомедицинской химии  
E-mail: anya73anya@gmail.com

Вирус иммунодефицита человека (ВИЧ) является причиной ВИЧ-инфекции и связанного с ней симптомокомплекса синдрома приобретенного иммунодефицита (СПИД). В 2004 году число умерших от связанных со СПИД осложнений составило примерно 2 000 000 человек, но в 2022 году данный показатель удалось сократить в 3 раза, в том числе благодаря развитию высокоактивной антиретровирусной терапии. Однако у большинства пациентов развиваются тяжелые сопутствующие заболевания, такие как ВИЧ-ассоциированные нейрокогнитивные расстройства. Таким образом, существует необходимость разработки способов терапии с меньшей выраженностью побочных эффектов.

Ранее в ФИЦ Биотехнологии РАН был синтезирован высокоэффективный и низкотоксичный нуклеозидный ингибитор обратной транскриптазы ВИЧ. Главной целью исследования было создание и характеристика мицелл с включенным внутрь гидрофобным активным веществом для терапии ВИЧ – 4-((5-амино-1-((6-цианофтаден-1-ил)сульфонил)-1Н-1,2,4-триазол-3-ил)амино) фталонитрил ( $\text{LogP} = 2.81$ ). Вещество является нуклеозидным ингибитором обратной транскриптазы ВИЧ. В качестве ПАВ были взяты полимеры состава PEG-PPG-PEG: Pluronic F108, F127, P84, P123 и их смесь. Формуляция мицелл была проведена методом тонкопленочной гидратации. Для синтезированных мицелл были определены размер, загрузка активного вещества, время полувыведения и стабильность.

В ходе выполнения работы были получены следующие результаты:

1. Были синтезированы мицеллы с включенным внутрь активным веществом на основе нескольких полоксамеров (Pluronic F127, F108, P84, P123) и их сочетаний методом тонкопленочной гидратации.
2. Был исследован размер синтезированных мицелл. Средний диаметр составил:  $199.6 \pm 12.0$  нм для мицелл Pluronic F127,  $148.0 \pm 13.8$  нм для Pluronic F108,  $126.9 \pm 8.7$  нм для смеси Pluronic F108 + P84 (в соотношении 4:1),  $143.7 \pm 8.9$  нм для смеси Pluronic F108 + P123 (в соотношении 3:2). Через некоторое время производилось повторное измерение размера частиц для изучения их стабильности.
3. *In vivo* были изучены времена полувыведения мицелл, содержащих активное вещество. Синтезированные мицеллы вводились внутривенно крысам, через 3, 6, 24, 48, 120 часов проводилось измерение концентрации активного вещества в крови методом ВЭЖХ. Времена полувыведения составили: 31 ч. для мицелл F108, 45 ч. для F108 + P123 (3:2), 23 ч. для F127, 62.5 ч. для F108 P84 (4:1).

Работа частично поддержана грантом РНФ 22-13-00261, темами с гос. регистрацией 121041500039-8 и 123032300028-0, и Программой развития МГУ.





## Синтез и характеристика конъюгатов олигонуклеотидов с биметаллическими каталитически активными наночастицами AuPt

Лапинов Н.Э.<sup>1,2</sup>, Сафенкова И.В.<sup>1</sup>, Жердев А.В.<sup>1</sup>, Дзантиев Б.Б.<sup>1</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Институт биохимии им. А.Н. Баха,

ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,

МИРЭА «Российский Технологический Университет», Москва, Россия

E-mail: nikita\_lapshinov@mail.ru

Наночастицы состава AuPt (НЧ-AuPt) обладают уникальными оптическими и каталитическими (пероксидазо-подобными) свойствами, благодаря которым их использование в качестве меток позволяет значительно повысить чувствительность различных аналитических систем. Однако функционализация НЧ-AuPt биорецепторными молекулами, обеспечивающая высокие уровни как связывающей способности продукта, так и аналитического сигнала, требует поиска наиболее эффективных решений. В связи с этим данная работа была направлена на синтез и характеристику конъюгатов НЧ-AuPt с олигонуклеотидами.

Синтезировали наночастицы золота (НЧ-Au) цитратным восстановлением золотохлористоводородной кислоты, после чего на поверхности НЧ-Au восстанавливали ионы платины, получая НЧ-AuPt. Наночастицы характеризовали методами спектрофотометрии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (НЧ-Au: сферические, средний диаметр (D) =  $10,6 \pm 1,0$  нм; НЧ-AuPt: сферические с игольчатой поверхностью, D =  $29,1 \pm 4,8$  нм) и динамического лазерного светорассеяния (ДЛС) (НЧ-Au:  $D_H = 29,5 \pm 20,0$  нм, НЧ-AuPt:  $D_H = 54,8 \pm 20,2$  нм).

Полученные НЧ-Au и НЧ-AuPt конъюгировали с олигонуклеотидами – одноцепочечными ДНК состава 5'-A<sub>n</sub>-CCTCCAAGAGTTAGATCATACAG-T<sub>7</sub>-3', функционализированными по 3'-концу флуоресцеином либо биотином (продукция фирм «Синтол» и «Люмипроб»). A<sub>n</sub> участок (n = 5, 7, 10) обеспечивает присоединение НЧ, T<sub>7</sub> – стабилизацию конъюгированного олигонуклеотида, состав средней части выбран для использования в аналитических системах. Конъюгирование проводили методом замораживания-оттаивания с инкубацией при  $-20^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. ПЭМ конъюгатов показало возникновение оболочки вокруг НЧ, ДЛС – увеличение D<sub>H</sub>: НЧ-Au – до  $68,3 \pm 37,3$  нм, НЧ-AuPt – до  $94,0 \pm 29,6$  нм. Стабильность конъюгатов для всех НЧ возрастала с увеличением длины A<sub>n</sub> фрагмента.

Функциональные характеристики конъюгатов подтверждали с помощью иммунохроматографических тест-полосок, в зоне связывания которых иммобилизовали стрептавидин или антитела, специфичные к флуоресцеину. Интенсивность окраски, обусловленной накоплением НЧ, возрастала с увеличением длины полиаденинового участка и была максимальной для конъюгатов НЧ-Au и НЧ-AuPt, содержащих A<sub>10</sub> и биотин. Для НЧ-AuPt и их конъюгатов с олигонуклеотидами установлена высокая каталитическая активность в реакции со смесью тетраметилбензидина и пероксида водорода.

Полученные результаты впервые показывают эффективность низкотемпературного конъюгирования НЧ-AuPt с олигонуклеотидами. Сохранение пероксидазо-подобных свойств у НЧ-AuPt после модификации олигонуклеотидами позволяет использовать конъюгаты в биоаналитических системах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 23-46-10011.





### Получение и изучение цистеинсинтазы А из *Limosilactobacillus reuteri* LR1.

Лесь Е.К., Шапошников Л.А., Тишков В.И., Пометун А.А.

Студент 2-ого курса магистратуры, биотехнологический факультет  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Биотехнологический факультет, Химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: [evglesk2001@gmail.com](mailto:evglesk2001@gmail.com)

Внутрибольничные (госпитальные, нозокомиальные) инфекции — это все клинически выраженные заболевания, вызываемые патогенными микроорганизмами, которые поражают человека во время его пребывания в лечебном учреждении либо после выписки из него. Лечение внутрибольничных инфекций остаётся не решённой проблемой. Одной из основных причин проблематичности лечения данных заболеваний является то, что их возбудители — штаммы со множественной лекарственной устойчивостью, в том числе к широкому спектру антибиотиков. Среди данных штаммов-возбудителей инфекций, чаще всего, встречаются представители родов *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Klebsiella* и *Escherichia*.

Было обнаружено, что при культивировании штаммов *Limosilactobacillus reuteri* LR1 и *Lacticaseibacillus rhamnosus* F на биопленках патогенов рода *Klebsiella*, происходит ингибирование роста и гибель последних. Протеомный анализ выявил, что при совместном культивировании с патогенами лактобактерии вырабатывают ряд новых ферментов, отсутствующих в обычных условиях. Одним из этих ферментов является цистеинсинтаза А (CysK, EC: 2.5.1.47), отвечающая за синтез аминокислоты цистеина из О-ацетил-L-серина.

Ген CysK из *L.reuteri* (штамм был любезно предоставлен ВНИИ молочной промышленности (ФГАНУ «ВНИМИ»)) клонировали в плазмиду с добавлением последовательности, кодирующей 6 аминокислотных остатков гистидина (гистаг) на N-конец фермента (CysK\_HisN). Ген CysK\_HisN был экспрессирован в клетках *E.coli* BL-21(DE3)CodonPlus/pLysS в активной и растворимой форме.

Фермент CysK\_HisN очищали методом метал-хелатной хроматографии до практически гомогенного состояния. Активность белка была определена по накоплению продукта Cys с помощью гидрофильной ВЭЖХ. В результате был получен рекомбинантный фермент CysK\_HisN из *L. reuteri*, обладающий активностью, а также было начато систематическое изучение физико-химических и кинетических свойств этого фермента.

Данное исследование проводится с финансовой поддержкой РНФ по гранту № 23-64-10029.



**Иммунофильтрационный анализ поствакцинальных антител к вирусу****Ньюкаслской болезни кур****Лыпенко И.Д., Самсонова Ж.В., Саушкин Н.Ю., Осипов А.П.***Аспирант, 1 год обучения**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [ilya.lypenko@gmail.com](mailto:ilya.lypenko@gmail.com)*

Для контроля эффективности вакцинации сельскохозяйственной птицы требуется выявлять специфические антитела к возбудителям инфекций, а также отслеживать нарастание их титра во времени, что обуславливает необходимость постоянного контроля большого количества проб. Таким образом, для выполнения этой задачи требуется создание быстрых диагностических тест-систем, позволяющих осуществлять контроль вакцинации непосредственно в месте содержания птицы. Одним из отвечающих таким требованиям методов анализа является иммунофильтрационный анализ (ИФиА). Принцип ИФиА основан на иммобилизации специфических реагентов в локальных зонах на пористой мембране (в данном случае антигена вируса) и последовательном пропускании через мембрану в поперечном направлении исследуемых образцов сыворотки, промывающего буфера, меченых антивидовых антител и субстратного раствора. В результате проведения анализа на поверхности мембраны образуются окрашенные зоны, интенсивности окраски которых зависят от концентрации (титра) поствакцинальных антител в пробе.

В ходе работы был разработан быстрый метод определения поствакцинальных антител к вирусу Ньюкаслской болезни кур (НБ) в сыворотке крови методом ИФиА. Проведена оптимизация схемы и условий проведения анализа, концентраций специфических реагентов, состав реакционных и промывочных буферных растворов, определена последовательность проведения стадий анализа. Для проведения полуколичественного определения на аналитическую мембрану сорбировали вирусный антиген в виде нескольких круговых зон с градиентно уменьшающейся концентрацией. По количеству пятен, наблюдаемых после проведения анализа, визуально оценивали титр антител в исследуемом образце. Диапазон титров 30-ти исследуемых сывороток согласно данным количественного ИФА составил 273–9263. При этом в ИФиА для сывороток с низким титром наблюдалось 1 пятно в аналитической зоне, для средних титров — 2–3, для высоких — 3–4 (Рис. 1). Также возможно проводить количественную оценку результатов ИФиА по интенсивности окраски окрашенной круговой зоны. Интенсивность окраски аналитической зоны (ИФиА) и значения титров антител (количественный ИФА) хорошо коррелировали между собой ( $R^2 = 0.82$ ) (Рис. 1). Время проведения ИФиА составило 30 минут.

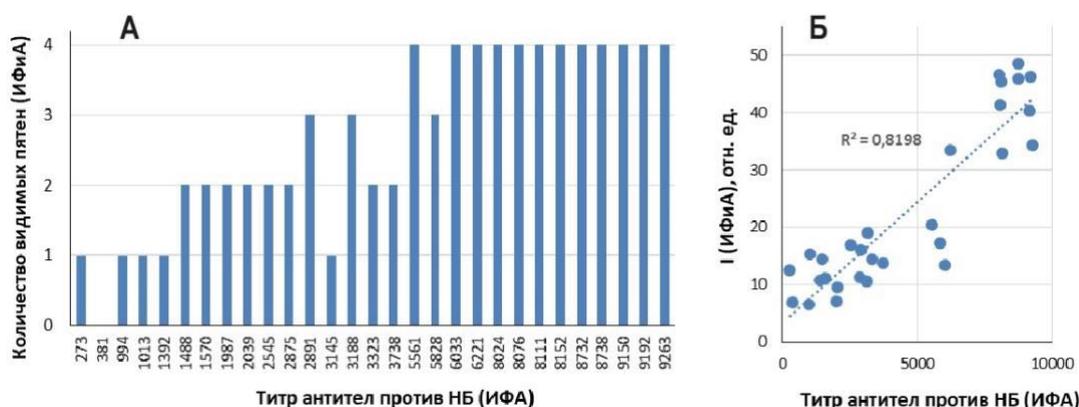


Рис. 1. А Зависимость количества пятен в аналитической зоне от титра антител; Б Корреляция результатов ИФиА и количественного ИФА

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект №22-74-00018.





## Роль хелатирования катионов металлов в сборке G-квадруплекса biG3T

Мавров Д.И., Моисеенко В.Л.

Студент, 1 курс специалитета

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

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

G-квадруплексы (G4) - неканоническая форма ДНК, которую могут образовывать нуклеиновые кислоты, содержащие блоки последовательностей гуаниновых повторов. Для стабилизации пространственной структуры G4 необходимо присутствие катионов металлов в среде. [1] Цель работы заключалась в оценке эффективности сборки комплексов G4 biG3T с катионами щелочных металлов на примере лития и калия.

Изменение структуры biG3T в присутствии катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{K}^+$  проводили методами спектроскопии кругового дихроизма (КД) и эксклюзионной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Калибровка хроматографической колонки проводилась с использованием олигодезоксиритобимиридиновых маркеров pdTn, длиной 5-70 нуклеотидов. На хроматограммах biG3T в буферных растворах с различными катионами наблюдали пик внутримолекулярного G-квадруплекса, при этом времена удерживания для пиков biG3T в разных буферах на хроматограммах совпадают.

Кривые плавления G4 получили из значений интенсивностей максимума при 260 нм спектра кругового дихроизма biG3T в зависимости от температуры. «Идеальная» кривая характеризуется сигмоидной формой, отражая переход G4 из структурированного в денатурированное состояние, однако для образцов biG3T с  $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$  не удалось рассчитать  $T_{\text{пл}}$  из-за отсутствия нижнего плато, соответствующего полностью «расплавленной» структуре G4 (рис. 1). В присутствии  $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$  biG3T плавится при температуре больше  $80^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{пл}}^{\text{K}^+} > 85^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}}^{\text{Li}^+} > 80^\circ\text{C}$ ). Стоит отметить, что плавление структуры G4 biG3T в присутствии катионов  $\text{K}^+$  происходило более кооперативно, чем в присутствии катионов  $\text{Li}^+$  (рис. 1)

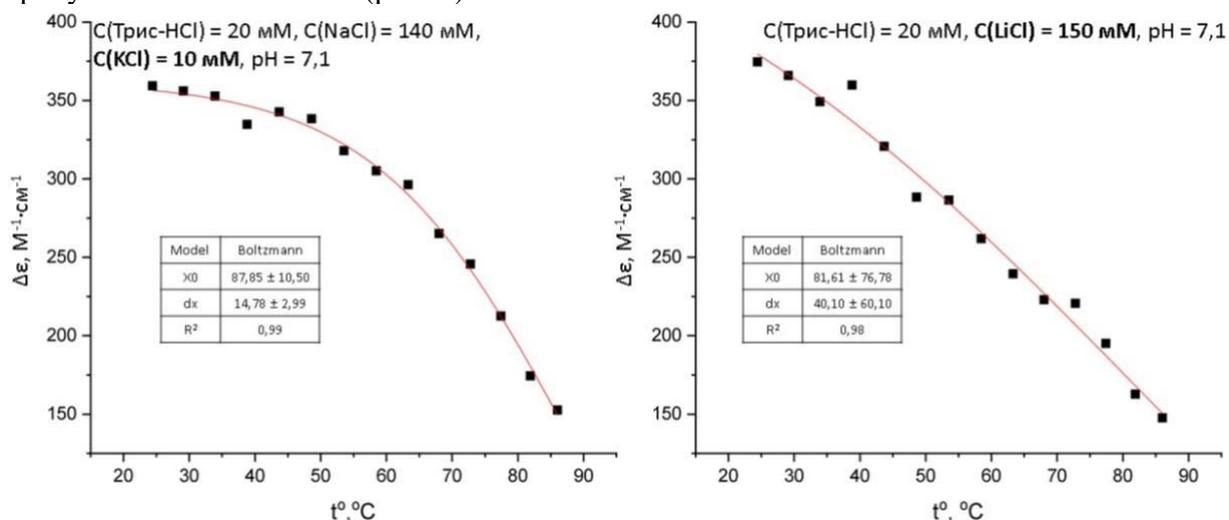


Рис. 1. Сравнение кривых плавления biG3T в буферах с ионами  $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$ .

Согласно полученным данным КД и ВЭЖХ сборка и термическая стабильность G4 biG3T практически не зависят от присутствия в буферном растворе катионов  $\text{K}^+$  или  $\text{Li}^+$ .

### Литература

1. Долинина Н. Г., Оглоблина А. М., Якубовская М. Г. Структура, свойства и биологическое значение G-квадруплексов ДНК и РНК. Взгляд через 50 лет после их открытия // Успехи биологической химии. – 2016. – Т. 56. – С. 53-154.



**Поляризационный флуоресцентный аптамерный анализ афлатоксина В1****Миронова А.А.<sup>1,2</sup>***Студентка, 4 курса бакалавриата*<sup>1</sup>*Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН,*<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева**E-mail: mironova.alena2002@yandex.ru*

Индукцированное плоскополяризованным светом излучение флуорофора в растворе характеризуется разной степенью поляризации в зависимости от размеров и гидродинамической подвижности содержащих флуорофор комплексов. Сочетание этого эффекта и взаимодействия аналит - рецептор позволяет быстро и просто выявлять наличие аналита в тестируемой пробе и оценивать его содержание. Поляризационный флуоресцентный анализ (ПФА) успешно применяется для контроля разнообразных низкомолекулярных соединений, взаимодействующих со специфическими антителами. В последние годы активно развиваются аналитические методы с использованием олигонуклеотидных рецепторов – аптамеров, достоинства которых включают простоту получения и модификации, низкую стоимость, способность к ренатурации. Однако замена в ПФА антител на аптамеры затруднена тем, что из-за существенно меньшей молекулярной массы последних (10-20 кДа по сравнению со 150 кДа у антител), изменение степени деполяризации при включении флуорофора в аналит-рецепторный комплекс менее выражено и поэтому не столь эффективно для оценки содержания аналита. В представляемой работе проведена разработка аптамерного ПФА афлатоксина В1 (АФВ1) – распространенного токсичного контаминанта пищевых продуктов грибного происхождения – и изучены подходы для снижения предела обнаружения данного ПФА.

Реализуемая схема ПФА состоит в конкурентном связывании с аптамером нативных (потенциально содержащихся в тестируемой пробе) и меченных флуоресцеином молекул АФВ1. Свечение индуцируется плоскополяризованным светом с  $\lambda_{ex} = 490\text{нм}$  и регистрируется при  $\lambda_{em} = 520\text{нм}$ . Сопоставлены концентрационные зависимости взаимодействий с АФВ1 восьми вариантов аптамера, отличающихся длиной дуплекса; рассчитаны константы связывания АФВ1 – аптамер. Молекула с последовательностью 3'-GTTGGGCACGTGTTGTCTCTCTGTGTCTCGTGCCCAAC-5' характеризовалась наибольшей аффинностью к АФВ1 –  $82 \pm 10\text{нМ}$  – и была выбрана для реализации аналитической системы. Рассмотрены возможности применения молекулярных «якорей» для снижения предела обнаружения аптамерного ПФА, то есть включения аптамеров в комплексы с высокомолекулярными носителями, увеличивающего разницу поляризации флуоресценции для свободного и связанного флуорофора. Однако для АФВ1, в отличие от других аналитов, использование таких якорей, как стрептавидин, связывающих 5'-конец аптамера, не привело к улучшению аналитических характеристик. Сравнение взаимодействий при разном составе реакционной среды показало необходимость присутствия ионов двухвалентных металлов, в частности, ионов магния или кальция. Варьирование рН в диапазоне от 7 до 9 не оказывало существенного влияния на комплексообразование АФВ1 с аптамером. Установленный оптимальный состав реакционной среды – 20мМ Трис-ацетат, 100мМ Na-ацетат, 20мМ  $\text{MgCl}_2$ . ПФА характеризуется пределом обнаружения  $28.7 \pm 4.3\text{нМ}$  и рабочим диапазоном количественных измерений от 28.7 до 154.6 нМ. Продолжительность тестирования – 15 мин. Использование ПФА для тестирования проб вина и экстрактов миндаля и кукурузы показало эффективность разработки; минимальные выявляемые уровни контаминации –  $8.9 \pm 0.4$ ,  $10.2 \pm 0.6$ ,  $4.4 \pm 0.6\text{мкг/кг}$ , соответственно, что удовлетворяет практическим требованиям.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 23-74-01080).*





## Изучение включения лактоферрина в гибридные микрочастицы ватерита с полисахаридами

Мишин П.И.<sup>1</sup>, Балабушевич Н.Г.<sup>1</sup>

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: [pmishin2005@gmail.com](mailto:pmishin2005@gmail.com)

Ватерит представляет одну из фаз карбоната кальция и является биodeградируемым пористым материалом, перспективным для включения лекарственных средств. Термодинамическая неустойчивость микро- и наночастиц ватерита может быть устранена включением биополимеров, а гибридные микросферы с природными полисахаридами обладают новой морфологией и перспективными свойствами.

Человеческий рекомбинантный лактоферрин из молока трансгенных коз является негемовым железосвязывающим гликопротеином (80 кДа, рI 8,0), содержит около 90 % белка и существует в виде апо- (железонасыщенный) и холо-форм. Лактоферрин обладает противовирусными, антибактериальными, фунгицидными и иммуномоделирующими свойствами и активно исследуется для создания новых препаратов для лечения рота-, полио- и аденовирусных заболеваний и препаратов синергетического действия с коммерческими антимикробными препаратами.

Цель работы состояла в сравнении методов определения включения лактоферрина в гибридные микрочастицы ватерита с природными полисахаридами пектином из яблок и фукоиданом из *Fucus vesiculosus*.

Синтез контрольных частиц ватерита проводили спонтанной кристаллизацией при сливании растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в трис-буфере, а гибридных частиц ватерита с пектином и фукоиданом - в присутствии полисахаридов. При синтезе гибридных частиц с лактоферрином предварительно проводили комплексообразование гликопротеина с полисахаридами. Частицы после двух промывок были лиофильно высушены, и была охарактеризована их морфология.

Включение лактоферрина в частицы анализировали по его содержанию в надосадочных и промывочных растворах с использованием спектрофотометрических методов: определения белка по поглощению при длине волны 280 нм и методу Лоури, определения связанного железа в гликопротеине.

Предварительно изучали влияние основных компонентов реакционной смеси и их концентраций (ионов натрия и кальция, трис-буфера, полисахаридов и их полиэлектролитных комплексов с лактоферрином) на определение выбранными методами. Метод определения в лактоферрине железа после подбора условий полного его высвобождения при pH 2 оказался малочувствительным, так как содержание железа в гликопротеине составило  $7,5 \pm 0,8$  мол. %. При анализе лактоферрина по содержанию белка предложено предварительно проводить разведение растворов в присутствии NaCl, как для уменьшения влияния мешающих компонентов, так и для разрушения его комплексов с полисахаридами. Результаты двух методов анализа лактоферрина по белку были близки, а его содержание составляло 8 - 10, 3 - 5 и 2 - 3 % соответственно в контрольных и гибридных микрочастицах с пектином и фукоиданом.

Таким образом, для анализа включения в микрочастицы ватерита лактоферрина определение по общему содержанию железа в гликопротеине является малочувствительным, а при определении белка по поглощению при длине волны 280 нм и по методу Лоури для уменьшения влияния мешающих компонентов предложено проводить разбавление анализируемых растворов в присутствии NaCl.

Работа проведена при поддержке РФФ 23-45-10026.





## Использование аптамеров к CD133 для детекции поверхностного антигена CD133 в образцах клеток глиом

Моисеенко В.Л.<sup>1</sup>, Антипова О.М.<sup>1</sup>, Павлова С.А.<sup>2,3,4</sup>, Павлова Г.В.<sup>2,3,4</sup>,  
Копылов А.М.<sup>1,3</sup>

Аспирант, 1 год обучения

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

<sup>2</sup> Институт высшей нервной деятельности и нейрофизиологии РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> НМИЦ нейрохирургии им. акад. Н.Н. Бурденко Минздрава России, Москва, Россия

<sup>4</sup> Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, Москва, Россия

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

Неэффективность стандартных методов терапии и рецидивы глиобластомы (ГБ) – опухоли мозга, связывают с присутствием опухолевых стволовых клеток, которые мало чувствительны к радио- и химиотерапии. Трансмембранный белок CD133 считается маркером одного из ранних этапов дифференцировки клеток. Детекция CD133 возможна с использованием антител, однако на эффективность влияют различные факторы, в том числе гликозилирование белка. «Химические антитела» - аптамеры – отобраны к трансфицированным CD133-экспрессирующим клеткам. [1,2,3]

Методом проточной цитофлуориметрии оценили взаимодействие флуоресцентных ДНК- и РНК-аптамеров анти-CD133 и неаптамерных РНК- и ДНК-олигонуклеотидов (NARO и NADO, соответственно) с клетками стандартных линий и перевиваемых культур ГБ пациентов. На стандартных линиях клеток с антителами и ДНК-аптамерами наблюдается корреляция между средней интенсивностью флуоресценции MFI и количеством мРНК CD133. После инкубации клеток перевиваемых культур ГБ G01 и Sus как с РНК-аптамером A15, так и с неаптамерным NARO, наблюдали сильные сдвиги сигналов MFI, что может быть обусловлено CD133-независимым взаимодействием, опосредованным мембраной. Взаимодействия ДНК-аптамеров с клетками культур ГБ более специфичны, что позволяет выявить популяционную гетерогенность перевиваемых культур ГБ пациентов.

Провели окрашивание образцов клеток перевиваемых культур ГБ антителами, ДНК-аптамерами разного происхождения Cs5 и AP-1-M с флуоресцентной меткой FAM и неаптамерным ДНК-олигонуклеотидом NADO. Суммарные эффекты взаимодействия аптамеров с клетками, детектируемые проточной цитофлуориметрией, отличаются, по-видимому, за счет различного вклада нецелевого взаимодействия, опосредованного мембраной. По результатам микроскопии с флуоресцентными аптамерами вывод о наличии поверхностного антигена CD133 возможен, если тестируемая культура клеток даёт флуоресцентный сигнал только с аптамерным олигонуклеотидом, но при этом сигнал с неаптамерным олигонуклеотидом должен отсутствовать. Среди исследованных ДНК-аптамеров данным критериям отвечает Cs5. На основании данных проточной цитофлуориметрии и флуоресцентной микроскопии обнаружена интересная и необычная способность клеток некоторых перевиваемых культур (Sus, 1793) захватывать как антитела, так и любые олигонуклеотиды, включая нецелевые, по-видимому, за счёт активности мембраны опухолевых клеток.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-1343 от 4 октября 2021 г.).

### Литература

1. Shigdar S, Qiao L, Zhou SF et al., RNA aptamers targeting cancer stem cell marker CD133 // Cancer Lett. 2013. Vol. 330(1). P. 84-95.
2. Li W, Wang Z, Gao T, et al., Selection of CD133-targeted DNA aptamers for the efficient and specific therapy of colorectal cancer // J. Mater. Chem. B. 2022. Vol. 10(12). P. 2057-2066
3. Ge MH, Zhu XH, Shao YM, et al., Synthesis and characterization of CD133 targeted aptamer–drug conjugates for precision therapy of anaplastic thyroid cancer // Biomaterials Science. 2021. Vol. 9(4). P. 1313-1324





## Получение и исследование гибридных частиц ватерита с природными полисахаридами и лактоферрином

Мосиевич Д.В.<sup>1,2</sup>, Ле-Дейген И.М.<sup>1</sup>, Балабушевич Н.Г.<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>Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины ФМБА, Москва, Россия

E-mail: [dankir98@gmail.com](mailto:dankir98@gmail.com)

Лактоферрин - железосвязывающий гликопротеин, обладающий противомикробным, иммунорегулирующим действием и терапевтическим эффектом при различных воспалительных заболеваниях. Актуальной задачей является разработка новых препаратов, которые способны продлевать действие и увеличивать биодоступность рекомбинантного лактоферрина при различных путях введения. Среди перспективных средств мукозальной доставки можно выделить носители на основе ватерита. Однако ватерит является самой термодинамически нестабильной модификацией карбоната кальция. Этот недостаток может быть устранен дополнительным введением при формировании ватерита различных полимеров, а получаемые частицы называют "гибридными".

Целью работы являлось исследование иммобилизации рекомбинантного лактоферрина из молока трансгенных коз с помощью соосаждения при формировании гибридных микрочастиц ватерита с природными полисахаридами: сульфатированным фукоиданом и несulfатированным пектином, перспективными для биомедицинского применения.

Контрольные и гибридные микрочастицы ватерита с лактоферрином синтезировали методом спонтанной кристаллизации в трис-буфере сливанием растворов, содержащих ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , соответственно в присутствии гликопротеина или его комплекса с полисахаридом, а далее промывали водой и лиофильно высушивали. Морфологию частиц изучали с использованием метода СЭМ и адсорбции-десорбции азота, а включение лактоферрина в частицы - с помощью спектрофотометрических методов.

Гибридные микрочастицы ватерита с пектином имели в два раза большую площадь поверхности по сравнению с контрольными частицами и гибридными частицами с фукоиданом. Все гибридные частицы характеризовались узким распределением размера пор, в отличие от контрольных частиц, у которых размер пор изменялся в больших пределах. Эффективность включения лактоферрина в гибридные микрочастицы в комплексе с полисахаридами была меньше, чем в контрольные, поэтому с помощью ИК-спектрофотометрии было исследовано комплексообразование гликопротеина с пектином и фукоиданом в присутствии трис-буфера и  $\text{Ca}^{+2}$ . Анализ вторичной структуры лактоферрина по полосе амид I показал, что структура гликопротеина при добавлении полисахаридов и  $\text{CaCl}_2$  изменялась незначительно, за исключением образца содержащего одновременно пектин и  $\text{CaCl}_2$ , в котором доля бета-структур возросла на 10 %. Анализ полосы  $1733 \text{ см}^{-1}$  у пектина выявил преимущественное взаимодействие полисахарида с  $\text{Ca}^{2+}$ , так как в образцах с полисахаридом и  $\text{CaCl}_2$  в отсутствие и присутствии лактоферрина формы полос практически не отличались. Анализ полос при  $1300 - 1200 \text{ см}^{-1}$  у фукоидана также показал преимущественное взаимодействие  $\text{Ca}^{2+}$  с биополимером.

Таким образом, в работе были получены гибридные частицы ватерита с полисахаридами и лактоферрином, а при анализе ИК-спектров удалось объяснить, что вследствие разрушения полиэлектролитных комплексов гликопротеин-полисахарид в присутствии  $\text{CaCl}_2$  при синтезе частиц с пектином и фукоиданом происходит меньшее включение лактоферрина по сравнению с контрольными частицами.

Работа проведена при поддержке РФФ 23-45-10026.





## Использование ГКР-активных мембран для single-cell анализа антибиотикорезистентности

Мушенков В.А., Завьялова Е.Г.

Студент, 5 курс специалитета

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

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

Устойчивые к антибиотикам патогены представляют собой одну из наиболее важных проблем современной медицины. Растущие объемы использования антибиотиков во многих сферах деятельности приводят к появлению устойчивости у широкого спектра штаммов микроорганизмов и соответственно снижению эффективности применяемых препаратов. Большой проблемой также является то, что новые классы антибиотиков открывать очень трудно: так, последний класс антибиотиков, пригодных для использования в медицине, был открыт в 1987 году, с тех пор на рынок не вышло ни одного нового класса препаратов. Развитие резистентности текущими темпами приведёт к тому, что устойчивые инфекции, как ожидается [1], станут наиболее частой причиной смертности.

Исследование устойчивости бактериальных штаммов к антибиотикам является важнейшим шагом при лечении резистентных инфекций. К сожалению, часто применяются эмпирические схемы лечения, не основанные на данных об устойчивости патогена. Это часто приводит либо к неэффективности терапии, либо к необоснованному использованию антибиотиков резерва, что повышает риск возникновения устойчивости к ним. Одна из причин выбора таких схем лечения – длительность проведения тестов на устойчивость к антибиотикам. Наиболее широко применяемые методы – культуральные, требующие роста колоний клеток, что занимает в среднем несколько суток для получения результата. «Быстрые» геномные или протеомные методы не имеют достаточной универсальности и часто применимы лишь к конкретному механизму устойчивости конкретного штамма.

Ранее нами был разработан быстрый метод определения антибиотикорезистентности, основанный на оценке влияния антибиотика на метаболизм клетки при помощи МТТ теста. Образующийся в ходе реакции формазан определяли методом рамановской спектроскопии, позволившей проводить измерения с высокой специфичностью без пробоподготовки и выделения формазана из реакционной смеси. Время анализа составляет не более 2 часов, с пределом обнаружения в  $1 \cdot 10^7$  КОЕ/мл (Колониеобразующих единиц). Данная концентрация бактериальных клеток достаточно высока для клинических образцов, таким образом невозможно непосредственное измерение образцов без подращивания клеток.

В данной работе предложен способ повышения чувствительности метода при помощи эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) на серебряных наночастицах. Образцы культур после обработки формазаном фильтруются через мембраны с напыленными наночастицами, при этом на мембранах задерживаются клетки и свободно плавающие кристаллы формазана. За счет эффекта ГКР минимально определяемая на рамановском спектрометре концентрация бактерий снизилась до  $1 \cdot 10^3$  КОЕ/мл. Усиление сигнала оказалось достаточно высоким для измерения спектра формазана от отдельной клетки при помощи рамановского микроскопа, таким образом чувствительность метода была повышена вплоть до анализа единичных клеток. При действии антибиотика интенсивность полос формазана единичных клеток также снижается, позволяя оценить устойчивость образца к антибиотику.

### Литература

1. Bassetti M. et al. Antimicrobial resistance in the next 30 years, humankind, bugs and drugs: a visionary approach //Intensive care medicine. 2017. Vol. 43. P. 1464-1475.





**Полимерные матриксыс включением препарата на основе координационного соединения меди для терапии меланомы**

**Наумова А.Д.<sup>1</sup>, Власова К.Ю.<sup>2</sup>, Клячко Н.Л.<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: [naumovaaaaalena@gmail.com](mailto:naumovaaaaalena@gmail.com)*

Меланома – наиболее агрессивный тип злокачественного новообразования кожи, характеризующийся высокой смертностью среди пациентов. Это связано с быстрым распространением клеток опухоли в дерме и высокой вероятностью метастазирования, особенно в случае позднего обнаружения заболевания. В последнее время частота заболевания данным типом онкопатологии существенно увеличилась. Кроме того, частым осложнением является развитие тяжелых бактериальных инфекций, что обусловлено нарушением работы иммунной системы у пациентов с онкологией. Поэтому важной задачей является разработка препаратов для комбинированной терапии меланомы и бактериальных инфекций, а также обеспечение их направленной трансдермальной доставки.

Данная работа направлена на разработку полимерных матриксов, загруженных координационным соединением меди на основе 2-алкилтиоимидазолонна ( $\text{Cu}_2\text{Im}$ ). Препарат осуществляет токсическое воздействие за счет генерации активных форм кислорода и демонстрирует как противораковые, так и антибактериальные свойства.  $\text{Cu}_2\text{Im}$  инкапсулировали в полимерные матриксы из полилактида (PLA) и поликапролактона (PCL). Полимерные волокна получали путем приготовления суспензии полимера и препарата в гексафторизопропанол и ее распыления с помощью электроспиннинга. По данным сканирующей электронной микроскопии матриксы представляют собой сетки из волокон толщиной не более 500 нм, а рентгеноспектральный микроанализ подтвердил равномерное распределение меди в нановолокнах матрикса. Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии и хроматографии после высвобождения препарата в течение 24 часов указывают на большую скорость и степень высвобождения меди в случае матриксов на основе PCL, по сравнению с таковыми в случае матриксов из PLA, где общее количество высвобожденной меди не превышает 20%. Кроме того, отношение высвобожденного  $\text{Cu}_2\text{Im}$  к общему количеству меди также выше в случае PCL. Цитотоксичность матриксов оценивали на клетках линии мышины меланомы B16. При этом в обоих случаях наблюдался существенный цитотоксический эффект, предположительно отличающийся по механизму действия: токсичность ионов меди в матриксах из PLA и самого  $\text{Cu}_2\text{Im}$  в матриксах из PCL.

Таким образом, было показано, что применение полимерных матриксов с инкапсулированным  $\text{Cu}_2\text{Im}$ , проявляющих токсичный эффект, имеет перспективы в направленной трансдермальной терапии меланомы. Последующие этапы работы предполагают подбор оптимального состава матрикса для варьирования степени и скорость высвобождения препарата из таких систем, а также исследование проявления совместных противораковых и антибактериальных свойств.

*Работа частично поддержана грантом РФФ 22-13-00261, темами с гос. регистрацией 121041500039-8 и 123032300028-0 и Программой развития МГУ.*





**Биядерный нитрозильный комплекс железа с 4-ацетамидотиофенолилом: распад в различных растворителях и его взаимодействие с альбумином и глутатионом**  
**Новикова В.О.,<sup>1</sup> Покидова О.В.,<sup>1</sup> Емельянова Н.С.,<sup>1</sup> Куликов А.В.,<sup>1</sup> Санина Н.А.<sup>1,2,3</sup>**

*Аспирант, 3 год обучения*

<sup>1</sup>*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Московского государственного областного университета, г. Мытищи, Россия*

*E-mail: [veronika@icp.ac.ru](mailto:veronika@icp.ac.ru)*

Нитрозильные комплексы железа (НКЖ) известны как потенциальные экзогенные спонтанные доноры монооксида азота (NO). Биологические эффекты, оказываемые NO, варьируются от положительных (регуляция просвета кровеносных сосудов, влияние на адгезию тромбоцитов, участие в передаче нейронных сигналов и др.) до негативных (цитотоксичность и т. д.).

В настоящей работе был изучен процесс распада НКЖ с 4-ацетамидотиофенольными лигандами состава  $[\text{Fe}_2(\text{C}_8\text{H}_8\text{NOS})_2(\text{NO})_4]$  (комплекс 1) [1]. Тиол, входящий в состав комплекса, поглощает стабильные свободные радикалы, что позволяет прогнозировать потенциальную антирадикальную активность данного НКЖ, также он проявил антиагрегантный эффект.

Нитрозильные комплексы в водных растворах и ДМСО распадаются, а в биологических системах ряд НКЖ обменивает свои тиолиганды на аминокислотные группы белков [2]. В настоящем исследовании мы проанализировали основные пути трансформации комплекса 1. Для этого были рассмотрены бычий сывороточный альбумин (БСА) – транспортный белок, который является основным переносчиком НКЖ в живых системах, а также самый распространённый небелковый тиол в организме – восстановленный глутатион (GSH).

Исследование проводили с помощью теоретических квантово-химических расчетов и экспериментальных методов: УФ-, ЭПР- спектроскопии, а также по накоплению ионов  $\text{NO}_2^-$  (основных продуктов аэробного окисления NO в растворе) – реакции Грисса.

На основе полученных результатов были сделаны следующие выводы: в присутствии GSH стабильный биядерный комплекс с двумя глутатионовыми лигандами не образуется, на скорость высвобождения NO-групп, как и на глубину реакции, GSH не оказывает влияние; в реакционной смеси с БСА отсутствует высокомолекулярный НКЖ с алифатическими тиолигандами, при этом выделяется в 5 раз больше NO групп, чем без белка из-за стабилизации комплекса 1 на его поверхности.

Таким образом, было установлено, что БСА может взаимодействовать с комплексом 1 и модулировать его свойства как потенциального лекарственного препарата в процессе его биотрансформации.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10049, <https://rscf.ru/en/project/22-73-10049/>. Исследование распада комплекса в ДМСО выполнено по теме Государственного задания № 124020500019-2.*

### Литература

1. Pokidova O.V., Novikova V.O., Emel'yanova N.S., Mazina L.M., Konyukhova A.S., Ovanesyan N.S., Kulikov A.V., Balakina A.A., Sanina N.A. Binuclear nitrosyl iron complex with 4-acetamidothiophenolyl: Synthesis and study of its decomposition in a system with glutathione and albumin // Polyhedron. 2024. Vol. 250. P. 116819.

2. Wu C.R., Huang Y. Da, Hong Y.H., Liu Y.H., Narwane M., Chang Y.H., Dinh T.K., Hsieh H.T., Hseuh Y.J., Wu P.C., Pao C.W., Chan T.S., Hsu I.J., Chen Y., Chen H.C., Chin T.Y., Lu T. Te. Endogenous Conjugation of Biomimetic Dinitrosyl Iron Complex with Protein Vehicles for Oral Delivery of Nitric Oxide to Brain and Activation of Hippocampal Neurogenesis // JACS Au. 2021. Vol. 1, № 7. P. 998–1013.





## Структура и динамика пептида HClQ2c1 морской анемоны *Heteractis crispa* в воде и мембраноподобном окружении

Орешков С.Д.<sup>1,2</sup>, Миронов П.А.<sup>1,2</sup>, Парамонов А.С.<sup>2</sup>, Меньшов А.С.<sup>3</sup>,  
Кветкина А.Н.<sup>2,3</sup>, Климович А.А.<sup>3</sup>, Пислягин Е.А.<sup>3</sup>, Лейченко Е.В.<sup>2,3</sup>,  
Люкманова Е.Н.<sup>1,2,4</sup>, Шенкарев З.О.<sup>1,2</sup>

Студент, 6 курс специалитета

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

<sup>2</sup>Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова, Владивосток, Россия

<sup>4</sup>Университет МГУ-ППИ, Шэньчжэнь, Китай

E-mail: seryunut@gmail.com

Одним из представителей ингибиторов протеаз семейства Кунитц является пептид HClQ2c1 морской анемоны *Heteractis crispa*. Этот пептид ингибирует активность трипсина и трипсин-подобных ферментов, а также способен ингибировать образование активных форм кислорода и снижать нейротоксический эффект 6-гидроксидофамина на клетки нейробластомы [1]. Кроме того, в опытах *in vivo* на мышах, была показана способность HClQ2c1 ингибировать болевые сигналы, связанные с активацией ионного канала TRPA1, что позволяет рассматривать этот пептид в качестве прототипа анальгетиков нового класса. Однако для создания новых биомедицинских препаратов необходимы знания о пространственном строении HClQ2c1 и механизме его действия на пути передачи болевых сигналов в организме.

В представленной работе методом спектроскопии ЯМР нами впервые установлена пространственная структура рекомбинантного пептида HClQ2c1 и охарактеризована его внутримолекулярная динамика в воде и в мембраномоделирующей среде мицелл лизомиристоил-фосфатидилглицерина (LMPG) в пс-нс и мкс-мс временных диапазонах. Центральной частью молекулы HClQ2c1 является антипараллельный  $\beta$ -лист, образованный  $\beta$ -тяжами Phe19–Asp25 и Lys30–Tyr36, к которому примыкает дополнительный  $\beta$ -тяж Asn45–Phe46. Области основной цепи Val12–Gly17 и Gly37–Asn42 не содержат элементов вторичной структуры, в связи с чем мы обозначили их как  $\Omega_1$ - и  $\Omega_2$ -петли, соответственно. Протяженная  $\Omega_1$ -петля содержит реакционный центр, отвечающий за ингибирование сериновых протеаз, который представляет собой экспонированный в раствор дипептид Arg16–Gly17. Эта пептидная связь устойчива к протеолитической атаке и встречается во многих ингибиторах протеаз семейства Кунитц. Помимо этого, субстратное связывание HClQ2c1 обеспечивается наличием гидрофобного кластера из боковых цепей остатков Phe19, Pro20, Ile35 и Tyr36, которые взаимодействуют с гидрофобным участком на поверхности протеазы. Высокая подвижность  $\Omega$ -петель, установленная в ходе анализа данных о релаксации ядер  $^{15}\text{N}$ , вероятно, играет существенную роль в ингибиторной активности HClQ2c1, поскольку позволяет ключевому остатку Arg16 успешно встроиться в активный центр фермента [2].

HClQ2c1 демонстрирует слабые амфипатические свойства с преобладанием положительного заряда на поверхности. При постепенном добавлении мицелл анионного детергента LMPG в образец пептида наблюдалось изменение интенсивностей и химических сдвигов сигналов остатков из подвижных  $\Omega$ -петель, что указывает на взаимодействие молекул детергента с этими регионами пептида. Слабое влияние детергента на сигналы из других регионов молекулы HClQ2c1 указало на низкую аффинность взаимодействия пептид/мицелла.

### Литература

1. Kvetkina, A. et al. A new multigene HClQ subfamily from the sea anemone *Heteractis crispa* encodes Kunitz-peptides exhibiting neuroprotective activity against 6-hydroxydopamine. // *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10, P. 4205-4219.
2. Ranasinghe, S., McManus, D. P. Structure and function of invertebrate Kunitz serine protease inhibitors. // *Dev. Comp. Immunol.* 2013. Vol. 39, P. 219-227.





## Структурно-функциональные свойства пероральных систем доставки препаратов железа на основе полиметилсилсесквиоксановых гидрогелей

Орлова П.Д.<sup>1</sup>, Ле-Дейген И.М.<sup>2</sup>, Кудряшова Е.В.<sup>2</sup>, Калинина А.А.<sup>3</sup>, Мешков И.Б.<sup>3</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>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

E-mail: [p.orlova2021@mail.ru](mailto:p.orlova2021@mail.ru)

Создание систем пероральной доставки соединений железа является актуальной задачей в связи с серьёзными побочными эффектами, вызываемыми пероральными препаратами железа против железодефицитной анемии [1]. Одним из перспективных вариантов нам представляется включение комплексов соединений железа с циклодекстрином в торы кремниевых гидрогелей. Подобная комбинация потенциально обеспечивает высвобождение содержимого в кишечнике и должна обладать высокой биосовместимостью и ёмкостью по соединениям железа, о чем свидетельствуют ранее опубликованные материалы [2,3].

Предложенная система доставки представляет собой полиметилсилсесквиоксановые гидрогели (ПМССО) с варибельным содержанием неорганических звеньев, в которые включены комплексы «гость-хозяин» 2-гидроксипропил-β-циклодекстрина (ГП-β-ЦД) и соединения железа. В качестве железосодержащего препарата рассмотрены хлорид железа (III) ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и D-глюконат железа (II).

ПМССО гидрогели получали «золь-гель» методом с добавлением к золю силиката натрия в различных соотношениях для образования дополнительных силикатных звеньев.

Комплексообразование ГП-β-ЦД с выбранными соединениями железа проводили в различных средах (варьировали pH от 2.0 до 7.4).

В ходе работы было установлено, что ПМССО гидрогели проявляют практически 100 %-ную сорбционную способность по отношению к  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . По отношению к D-глюконату железа сорбционная активность снижается, и наилучшую сорбционную активность (37 %) проявляет гидрогель с соотношением ПМССО/силикат натрия 1:1. Добавление в систему доставки ГП-β-ЦД улучшает сорбционные свойства гидрогеля по отношению к D-глюконату железа примерно на 22 %.

Эксперименты по высвобождению препарата проводили в различных пищеварительных средах [4]. Установлено, что включение солей железа в систему доставки ГП-β-ЦД перед загрузкой в гель обеспечивает пролонгированное высвобождение в среде, соответствующей кишечнику.

### Литература

1. Riddhi T., Kalyani B. Delivery systems for improving iron uptake in anemia // Int. Journal of Pharm. 2021. Vol. 601.
2. Zheng W., Tarr M. Evidence for the Existence of Ternary Complexes of Iron, Cyclodextrin, and Hydrophobic Guests in Aqueous Solution // J. Phys. Chem. B 2004. Vol. 108, 10172-10176.
3. Meshkov I. B. et al. Iron-containing polymethylsilsesquioxane hydrogels as polymer bases for sorbents of hydrogen sulfide from environment // INEOS OPEN 2019, Vol. 2, 140–144.
4. Vityazev Fedor V. Pectin-silica gels as matrices for controlled drug release in gastrointestinal tract // Carbohydr. Polym. 2017. Vol 157, 9-20.



**ДНК-наносенсор для детекции гиперповторов в гене *HTT* при болезни Хантингтона****Перепелица Е.С., Рубель М.С.**

Студент, 2 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)*

Болезнь Хантингтона — это наследственное аутосомно-доминантное нейродегенеративное заболевание, которое характеризуется хореей, когнитивными нарушениями и психиатрическими синдромами. Причина болезни — мутация в гене *HTT*, который кодирует белок хантингтин, участвующий в эмбрио- и нейрогенезе. В структуре этого белка есть полиглутаминовый повтор (polyQ), который в норме содержит не более 35 копий глутамина. При мутации участок polyQ расширяется, что приводит к нарушению структуры хантингтина. Мутантные формы хантингтина склонны к образованию токсичных нерастворимых олигомеров. За участком polyQ также находится полипролиновый повтор (polyP), образующий спираль, которая повышает растворимость белка и снижает токсическое влияние его мутантной формы [1].

Для нейродегенеративных заболеваний характерно позднее проявление клинических симптомов, хотя патологические изменения в мозге возникают задолго до этого. Между тем ранняя диагностика нейродегенеративных заболеваний обеспечивает «окно вмешательства», в которое можно предпринять меры для профилактики и предотвращения болезни.

В настоящее время болезнь Хантингтона диагностируется с помощью ПЦР и секвенирования. Эти методы имеют ряд недостатков, например, использование дорогостоящего оборудования. Методы нейровизуализации (МРТ, ЭЭГ и др.) позволяют наблюдать за прогрессией болезни, но недостаточны для постановки диагноза. Альтернативным методом диагностики болезни Хантингтона могут выступить ДНК-наносенсоры — гибридационные зонды, способные детектировать целевые последовательности ДНК.

В данном проекте ведется разработка мультикомпонентного ДНК-наносенсора, состоящего из нескольких бинарных ДНК-конструкций на основе РНК-расщепляющего ДНКзима 10-23. Каждая из конструкций содержит аналит-связывающие фрагменты, совмещенные с половинами каталитического ядра ДНКзима. В систему также входит флуоресцентный субстрат — олигонуклеотид с сайтом для разрезания ДНКзимом, на концах которого находятся флуорофор и гаситель. При распознавании целевой последовательности ДНК происходит пространственная сборка каталитического ядра, после чего оно расщепляет флуоресцентный субстрат, что приводит к регистрации флуоресценции.

Разрабатываемый ДНК-наносенсор состоит из трех компонентов, способных распознавать: (1) короткий участок polyQ; (2) длинный участок polyQ; (3) участок polyP. В каждом случае используются отдельные флуоресцентные субстраты, несущие различные флуорофоры. На данный момент ведется тестирование этих компонентов на синтетических аналитических последовательностях в составе плазмид.

*Работа поддержана грантом Министерства науки и высшей школы № FSER-2022-0009 и программой "Приоритет 2030".*

**Литература**

1. Ross C. A., Tabrizi S. J. Huntington's disease: from molecular pathogenesis to clinical treatment. *Lancet Neurol.* 2011. Vol. 10(1). P. 83-98.
2. Darnell G. et al. Flanking polyproline sequences inhibit  $\beta$ -sheet structure in polyglutamine segments by inducing PPII-like helix structure // *J Mol. Biol.* 2007. Vol. 374(3). P. 688-704.
3. Kolpashchikov D. M. Evolution of hybridization probes to DNA machines and robots. *Acc. Chem Res.* 2019. Vol. 52(7). P. 1949-1956.



**Модификация и очистка поровых белков для нанопорового секвенирования****Петров А.С., Сергеев А.В., Зверева М.Э.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [asp2109@yandex.ru](mailto:asp2109@yandex.ru)*

Нанопоровое секвенирование — инновационный метод в молекулярной биологии, основанный на использовании нанометровых пор в роли молекулярных датчиков. Суть метода заключается в пропускании одиночных цепей ДНК или РНК через поровые белки. Изменения в электрическом токе, проходящем через поры, связаны с конкретными нуклеотидами, что позволяет регистрировать последовательность ДНК [1].

Ключевым фактором прогресса в технологии нанопорового секвенирования является постоянное совершенствование поровых белков. Эти белки играют важную роль в правильном распознавании азотистых оснований ДНК.

Технология компании Oxford Nanopore Technology (ONT) прошла три поколения поровых белков:  $\alpha$ -гемолизин (Hla), MspA, CsgG. В данной работе предлагается пересмотреть использование  $\alpha$ -гемолизина с учетом данных по белкам новых поколений, рассмотреть его структурные гомологии и модификации. Гемолизин II (HlyII), структурно гомологичный Hla, представляет собой цитолитический порообразующий токсин, продуцируемый бактерией *Bacillus cereus* [2]. Ранее исследованы его способности пропускать ионы и ПЭГ, однако возможность транслокации ДНК остается нерассмотренной.

Проблема  $\alpha$ -гемолизина для нанопорового секвенирования заключается в его длинном и узком стволе, смешивающем сигналы соседних нуклеотидов. Таким образом, Hla с укороченным стволом может представлять собой перспективный белок для секвенирования ДНК.

В данной работе была предпринята попытка тестирования каналов мембран с поровыми белками. Контроль формирования мембран и встраивания в них поровых белков проводили по оценке тока через тестовую ячейку. Были исследованы различные описанные поровые белки: гемолизин II, MspA, Hla [2]. Плазмиды на основе векторов pET, кодирующие эти белки, трансформированы в компетентные клетки *E.coli* BL21(DE3). Определены условия экспрессии и выделения белков в денатурирующих условиях, а также рассмотрен вариант рефолдинга в ренатурирующем буфере с добавкой 2M аргинина и 10% глицерина, предложенный И.Н. Зоровым [3].

**Литература**

1. Беркович А.К., Пышкина О.А., Зорина А.А., Родин В.А., Панова Т.В., Сергеев В.Г., Зверева М.Э.. Прямое определение структуры единичных молекул биополимеров с помощью нанопорового секвенирования// *Успехи биологической химии*. – 2024. – Т. 64. – С. 449–478.
2. Rudenko, N.V.; Nagel, A.S.; Melnik, B.S.; Karatovskaya, A.P.; Vetrova, O.S.; Zamyatina, A.V.; Andreeva-Kovalevskaya, Z.I.; Siunov, A.V.; Shlyapnikov, M.G.; Brovko, F.A.; Solonin, A.S. Utilizing Extraepitopic Amino Acid Substitutions to Define Changes in the Accessibility of Conformational Epitopes of the *Bacillus cereus* HlyII C-Terminal Domain. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 16437.
3. Sinelnikov I. G. et al. Expression and Refolding of the Plant Chitinase From *Drosera capensis* for Applications as a Sustainable and Integrated Pest Management // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2021. – Т. 9. – С. 728501.



**Стабилизация трансминазы из *Blastococcus saxobsidens* методом сайт-направленного мутагенеза****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, 6 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, Россия**E-mail: [lispetrova@gmail.com](mailto:lispetrova@gmail.com)*

Трансминазы D-аминокислот (D-amino acid aminotransferase, DAAT, КФ 2.6.1.21) – это пиридоксаль-5'-фосфат (PLP)-зависимые ферменты, катализирующие стереоселективный и обратимый перенос аминогруппы с аминокислоты на кетокислоту с образованием новых amino и кетопродуктов [1]. Трансминазы представляют интерес для биотехнологии как биокатализаторы стереоселективного аминирования. Среди известных DAAT выделяют неканонические трансминазы, которые активны как с D-аминокислотами, так и с первичными (R)-аминами. К таким ферментам относится недавно охарактеризованная трансминаза из *Blastococcus saxobsiden* (Blasa) [2].

Blasa катализирует деаминирование D-аминокислот и первичных (R)-аминов, аминирование альфа-кетокислот, но не аминирует кетоны. Температурный оптимум Blasa в реакциях с D-аминокислотами составляет 40 °С, в реакциях с (R)-аминами – 30 °С. Однако, Blasa нестабильна в рабочих условиях: наблюдается утечка кофактора, которая сопровождается образованием апоформы и ее агрегацией. Для повышения стабильности Blasa на основе расчетов энергетического выигрыша в программе FireProt [3] были побраны двойные и тройные аминокислотные замены, заполняющие гидрофобные полости (A133V/T209L/P213S, BlasaM3) и образующие солевые мостики на поверхности белковой глобулы (A198R/G146R, BlasaM1). Далее варианты BlasaM1 и BlasaM3 были созданы методом сайт-направленного мутагенеза и получены в рекомбинантной форме.

Анализ термической денатурации BlasaWT и её вариантов методом кругового дихроизма при длине волны 210 нм показал изменение вида спектра плавления КД для варианта BlasaM1 и BlasaM3. Проанализирована термостабильность ферментов в 50 мМ К-фосфатном буфере, рН 8.0 при 30 и 40 °С без добавления кофактора и в присутствии избытка PLP. Добавление свободного кофактора улучшает стабильность исследуемых ферментов при 40 °С, а период полуинактивации BlasaM3 при той же температуре увеличился в 3 раза по сравнению с BlasaWT.

*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. Shilova S.A., et al. Expanded Substrate Specificity in D-Amino Acid Transaminases: A Case Study of Transaminase from *Blastococcus saxobsidens* // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. Vol. 24. P. 16194-16194.
3. Musil M. et al. FireProt: web server for automated design of thermostable proteins // *Nucleic Acids Research.* 2017. Vol. 45 (W1). P. W393–W399.





## ИИ-платформа для прозрачного предсказания мультикаталитической активности нанозимов

**Разливина Ю.С.**

Аспирант, 2 курс

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [razlivina@scamt-itmo.ru](mailto:razlivina@scamt-itmo.ru)

Нанозимы, имитирующие каталитическую активность ферментов, обладают значительным потенциалом в медицине и промышленности. Их высокая и настраиваемая каталитическая активность делает их идеальными для использования в диагностике и иммуноанализе. Особенно интерес представляет исследование множественной каталитической активности нанозимов, что открывает новые возможности для их применения.

Однако поиск новых нанозимов обычно представляет собой сложную задачу. В данной работе мы разработали подход машинного обучения для поиска новых нанозимов и развернули веб-платформу DiZyme, включающую уникальную базу данных нанозимов, прогнозирование каталитической активности, визуализацию данных и интерфейс DiZyme Assistant, работающий на основе большой языковой модели. Созданная в рамках исследования веб-платформа DiZyme [1] представляет собой мощный инструмент, включающий базу данных с более чем 1210 экспериментальными образцами, инструменты визуализации данных и интерфейс на основе большой языковой модели. Использование алгоритмов ансамблевого обучения позволило достичь высокой точности в предсказаниях каталитической активности, с коэффициентами детерминации  $R^2 = 0.75$  для константы Михаэлиса-Ментен и  $R^2 = 0.77$  для максимальной скорости реакции. Кроме того, мы расширили пространство характеристик, включив в него дескрипторы органических покрытий нанозимов, играющих решающую роль в настройке каталитического поведения и стабильности нанозимов. В целом эти дополнения позволили нам впервые разработать модели машинного обучения для прогнозирования нескольких каталитических активностей нанозимов и улучшить прогноз пероксидазной активности для поверхностно-модифицированных неорганических нанозимов. Мы систематически проверяли модели, оценивая их производительность на ранее не изученных данных, анализируя значимость признаков и способность моделей воспроизводить фундаментальные взаимосвязи в данных. DiZyme Assistant, основанный на модели ChatGPT, предоставляет пользователям вспомогательную информацию об экспериментальных образцах, такую как процедуры синтеза, протоколы измерений и т. д. Это исследование подчеркивает важность интеграции искусственного интеллекта в разработку нанозимов, открывая новые горизонты для их применения в биотехнологии и медицине.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 21-73-10150. Авторы также благодарят Федеральную программу академического лидерства "Приоритет 2030"*

### Литература

1. Razlivina, J., Serov, N., Shapovalova, O., & Vinogradov, V. DiZyme: Open-Access Expandable Resource for Quantitative Prediction of Nanozyme Catalytic Activity // Small. 2022, 2105673.





**Исследование влияния катионного нитрозильного комплекса железа с пеницилламиновыми лигандами на модельные мембраны, мембраносвязанные ферменты и перекисное окисление липидов**  
**Савушкин М.А.<sup>1</sup>, Полетаева Д.А.<sup>2</sup>, Солдатова Ю.В.<sup>2</sup>, Смолина А.В.<sup>2</sup>, Санина Н.А.<sup>2</sup>, Файнгольд И.И.<sup>2</sup>**

*Студент, 4 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: [savushkin\\_maxim@mail.ru](mailto:savushkin_maxim@mail.ru)*

Биядерные нитрозильные комплексы железа (НКЖ) представляют собой синтетическую модель активных центров природных нитрозильных [2Fe-2S]-белков - резервуаров монооксида азота (NO), регулирующего различные биохимические и физиологические процессы в организме. Благодаря своей способности донировать NO без дополнительной активации в физиологических условиях (в отличие от применяемых в клинике низкомолекулярных доноров NO) НКЖ представляют значительный интерес в медицинской химии.

В работе в качестве перспективного соединения исследуется катионный нитрозильный комплекс железа с природным тиолигандом-пеницилламином (НКЖ-ПА)  $[\text{Fe}_2(\text{S}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{NH}_3)\text{COOH}))_2(\text{NO})_4]\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , синтезированный в лаборатории структурной химии ФИЦПХФ и МХРАН. Известны антигипертензивные и противоишемические эффекты данного комплекса в опытах *in vivo* [1].

Цель данной работы – исследовать влияние НКЖ-ПА на модельные мембраны, мембраносвязанные ферменты и перекисное окисление липидов (ПОЛ).

Взаимодействие с модельной мембраной фосфатидилхолиновых липосом оценивали с помощью метода флуоресцентных зондов. Антиоксидантную активность оценивали спектрофотометрически по ТБК-активному тесту и методом хемилюминесценции люминола. Каталитическую активность мембраносвязанных ферментов моноаминоксидазы А (MAO-A) и моноаминоксидазы В (MAO-B) оценивали в митохондриях головного мозга мышей методом, основанным на спектрофотометрическом определении количества аммиака, выделяющегося в результате ферментативной реакции.

В работе установлено, что НКЖ-ПА выступает тушителем триплетных и синглетных возбужденных состояний зондов пирена и эозина Y в области жирнокислотных остатков и полярных головок фосфолипидов, что свидетельствует об их способности включаться в гидрофильные и гидрофобные сайты фосфолипидных мембран.

НКЖ-ПА эффективно ингибирует процесс спонтанного ПОЛ, за счет аддитивного вклада высвобождения NO и пеницилламинового лиганда ( $\text{IC}_{50} = 21,4 \text{ мкМ}$ ) и снижает хемилюминесценцию люминола с  $\text{IC}_{50} = 3,6 \text{ мкМ}$ . Показано, что НКЖ-ПА ингибирует активность MAO-A (основной источник АФК в сердце) в диапазоне концентраций 50–1000 мкМ. НКЖ-ПА не оказывает влияния на каталитическую активность MAO-B.

Таким образом, оцененные биологические эффекты НКЖ-ПА открывают новые перспективы его практического применения в терапии социально значимых заболеваний, особенно сердечно-сосудистых.

*Работа выполнена по теме государственного задания №124020500019-2.*

#### **Литература**

1. Санина Н.А., Серебрякова Л.И., Шульженко В.С. и др. Применение биядерного сера-нитрозильного комплекса железа катионного типа в качестве вазодилаторного лекарственного средства // Патент РФ № 2460531 – 2012.





## Исследование профиля высвобождения модельного белка альбумина из композитных скаффолдов состава поликапролактон/фосфат кальция

Самофалов П.С.<sup>1</sup>, Голубчиков Д.О.<sup>2</sup>, Путляев В.И.<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: [samofalovpavel638@gmail.com](mailto:samofalovpavel638@gmail.com)

В настоящее время в задачи костно-тканевой инженерии входит создание биоматериала, способного заменить поврежденные участки кости и в дальнейшем служить резорбируемой основой для регенерации нативной ткани. Одним из перспективных вариантов для восстановления объемных дефектов являются трёхмерные скаффолды – каркасы различного состава, в том числе композитные, состоящие из полимерной матрицы с частицами фосфатов кальция, необходимыми для поддержания механической прочности поврежденного участка ткани, а также для инициации процесса восстановления ткани и дифференцировки клеток. Чтобы обеспечить ускоренную и эффективную регенерацию нативной ткани, в материал помещают стволовые клетки вместе с факторами роста – сигнальными молекулами, дающие биохимические сигналы к стимуляции роста, пролиферации и дифференциации живых клеток. Как правило, факторами роста являются пептиды и гормоны, которые разделяют по семействам в зависимости от типов тканей, регенерацию которых они обеспечивают. При их доставке в организм учитываются такие важные факторы, как размер, заряд, форма и многое другое.

Мгновенное высвобождение всего загруженного белка, таких как BMP-2 или PDGF, вызывает раковые заболевания, неврологические заболевания и неправильный рост поврежденной ткани [1]. Таким образом, возникает фундаментальная задача замедления скорости выхода белка сразу после имплантации и обеспечение пролонгированного высвобождения за счет модификации материала. В данном исследовании для моделирования процесса выхода факторов роста и морфогенетических белков (BMP) из матрицы материала был использован сывороточный бычий альбумин (BSA), который обладает схожими физико-химическими свойствами с конкретным семейством факторов роста.

В ходе работы были изучены состав и свойства полимер-неорганического скаффолда из поликапролактона (ПКЛ) и частиц аморфного фосфата кальция (АФК). АФК был направленно синтезирован с использованием серии ингибиторов, которые подбирались исходя из констант устойчивости комплексов соответствующих лигандов с  $Ca^{2+}$  [2]. Для уточнения состава АФК применялись методы ИК-спектроскопии и РФА. Удельная поверхность материала была измерена методом БЭТ. Размер частиц устанавливали, используя методы динамического светорассеяния и растровой электронной микроскопии. Концентрацию белка определяли, отбирая фосфатный буфер, в котором находился нагруженный белком материал, в определенные временные промежутки, и исследуя спектрофотометрически по методу Лоури [3].

### Литература

1. Subbiah R., Guldborg R. E. Materials science and design principles of growth factor delivery systems in tissue engineering and regenerative medicine //Advanced healthcare materials. – 2019. – В. 8. – №. 1. – P. 1801000.
2. Zuev, D.M., Golubchikov, D.O., Evdokimov, P.V. et al. Synthesis of Amorphous Calcium Phosphate Powders for Production of Bioceramics and Composites by 3D Printing. Russ. J. Inorg. Chem. 67, 940–951 (2022).
3. Waterborg J. H. The Lowry method for protein quantitation //The protein protocols handbook. – 2009. – P. 7-10.





## Синтез новых производных N<sup>6</sup>-бензиладенина и N<sup>6</sup>-бензиладенозина и изучение фитогормональной активности *in planta*

Семенова Ю.Д.<sup>1,2</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>МИРЭА- Российский технологический университет (ИТХТ), Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта Российской академии наук,  
Москва, Россия

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

Цитокинины представляют собой группу фитогормонов, играющих важную роль во всех процессах роста и развития растений, однако главной их функцией является регуляция пролиферации и дифференцировки клеток. Биологическое действие цитокининов основано на высоко аффинном взаимодействии с отдельными рецепторами цитокининов [1], которые представляют собой трансмембранные белки, обладающие гистидинкиназной активностью. На сегодняшний день известно множество синтетических аналогов природных цитокининов [2]. Однако не менее важным направлением исследований является создание антицитокининов – антагонистов цитокининов, способных подавлять действие природных фитогормонов [3]. На сегодняшний день прогресс в этой области весьма скудный.

В данной работе синтезирована серия N<sup>6</sup>-замещенных производных аденина и аденозина, и оценена их цитокининовая и антицитокининовая активности *in planta* на индивидуальных рецепторах модельного растения *Arabidopsis thaliana*, а также дополнительно в биотесте на основе проростков *Amaranthus caudatus*. С целью изучения зависимости активности от строения полученных производных мы изучили, с одной стороны, влияние наличия и модификации углеводного фрагмента, а с другой стороны, влияние размера и строения заместителя в N<sup>6</sup>-положении пурина. В результате были обнаружены новые рецептор-специфические антицитокинины как среди производных нуклеозидов, так и среди оснований. В то же время мы показали, что активность таких соединений строго зависит от строения N<sup>6</sup>-заместителя, а в ряде случаев необходимым условием проявления антицитокининовой активности является наличие рибофуранозного фрагмента в положении N9 пурина, поскольку в большинстве случаев свободные нуклеиновые основания обладают выраженной цитокининовой активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-24-00527.

### Литература

1. Ломин С.Н., Кривошеев Д.М., Стеклов М.Ю., Осолодкин Д.И., Романов Г.А. Свойства рецепторов и особенности сигналинга цитокининов // *Acta Naturae*. 2012. Т. 4. №3. С. 34-48.
2. Oslovsky V.E., Savelieva E.M., Drenichev M.S., Romanov G.A., Mikhailov S.N. Distinct Peculiarities of *In Planta* Synthesis of Isoprenoid and Aromatic Cytokinins // *Biomolecules*. 2020. Vol. 10. №1. P. 86.
3. Krivosheev D.M., Kolyachkina S.V., Mikhailov S.N., Tararov V.I., Vanyushin B.F., Romanov G.A. N<sup>6</sup>-(Benzyloxymethyl)adenosine is a novel anticytokinin, an antagonist of cytokinin receptor CRE1/AHK4 of *Arabidopsis* // *Dokl. Biochem. Biophys.* 2012. Vol. 444. P. 178-181.





## Изучение взаимодействия интегразы ВИЧ-1 с белком VBP1

*Сибирцев А.М.*

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [sibircev01@gmail.com](mailto:sibircev01@gmail.com)*

За последние три десятилетия антиретровирусная терапия привела (АТР) к значительному снижению смертности среди больных ВИЧ. Однако, с повышением доступности лекарственных препаратов, особенно в развитых странах, увеличивается распространенность устойчивых штаммов ВИЧ-1, которые встречаются даже у пациентов, которые никогда не получали АТР. Таким образом до сих пор существует потребность в поиске новых противовирусных препаратов, которые не будут или будут в меньшей степени вызывать появление резистентных штаммов ВИЧ-1. Новым и перспективным подходом к созданию таких препаратов является подавление взаимодействия вирусных белков с клеточными партнерами, необходимыми для успешной репликации вируса. Развитие устойчивости к таким препаратам маловероятно, так как последовательность белков в месте взаимодействия сильно консервативна [1].

В настоящей работе исследовано взаимодействие интегразы ВИЧ-1 белка VBP1, который был идентифицирован, как ее клеточный партнер по данным коиммунопреципитации и двухгибридного анализа [2]. Предполагается, что белок VBP1 участвует в деградации интегразы после этапа интеграции, которая необходима для успешной транскрипции вирусных генов [3].

С помощью обратной транскрипции с клеточной мРНК, последующей ПЦР и клонирования были получены векторы прокариотической и эукариотической экспрессии белка VBP1, соответственно pGEX-6p-1-GST\_VBP1 и pcDNA\_3.1\_VBP1\_3Flag, последовательности которых были подтверждены секвенированием.

Было исследовано связывание рекомбинантного белка VBP1 с полноразмерной интегразой, содержащей His<sub>6</sub>-таг на N-конце. Для этого бактериальные клетки E.coli BL21(DE3) Codon Plus/pLysS трансформировали полученным вектором pGEX-6p-1-GST\_VBP1. Экспрессию целевого белка индуцировали раствором IPTG. Способность рекомбинантного VBP1 взаимодействовать с интегразой ВИЧ-1 была исследована с помощью метода соосаждения на Ni-NTA-агарозе или глутатион-агарозе с последующей детекцией белков вестерн-блоттингом.

Кроме того, к белку VBP1 была подобрана миРНК и оценено, как влияет изменение его внутриклеточной концентрации (нокдаун или суперэкспрессия) на экспрессию репортерного белка люциферазы, находящегося под контролем CMV промотора, в клетках НЕК 293Т, трансфицированных VSV-G-псевдотипированным репликативно-некомпетентным вектором на основе ВИЧ-1.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-14-00073*

### Литература

1. Lingappa, J.R.; Lingappa, V.R.; Reed, J.C. Addressing Antiretroviral Drug Resistance with Host-Targeting Drugs—First Steps towards Developing a Host-Targeting HIV-1 Assembly Inhibitor// *Viruses*. 2021. Vol. 13. P. 451-470.
2. Rain, J.C.; Cribier, A.; Gérard, A.; et al. Yeast two-hybrid detection of integrase–host factor interactions// *Methods*. 2009. Vol. 47. P. 291-297.
3. Mousnier, A.; Kubat, N.; Massias-Simon, A.; et al. von Hippel–Lindau binding protein 1-mediated degradation of integrase affects HIV-1 gene expression at a postintegration step// *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2007. Vol. 104. P. 13615-13620.





## Получение и характеристика конъюгатов бифункциональных платформ на основе наночастиц магнетит-золото для тераностики онкологических заболеваний

**Степанова К.В.**

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Национальный исследовательский технологический университет МИСИС,*

*Институт новых материалов и нанотехнологий, Москва, Россия*

*E-mail: [kсениys737@gmail.com](mailto:kсениys737@gmail.com)*

Одним из перспективных тераностических агентов является гибридная структура наночастиц (НЧ) магнетит-золото, позволяющая использовать преимущества каждого типа частиц одновременно. Разная химическая природа двух поверхностей дает возможность сочетать фотосенсибилизатор (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ) рака и флуорофор (ФФ) для детекции платформы. Основной проблемой при разработке бисхромофорных систем является возникновение процесса флуоресцентного резонансного переноса энергии (FRET) между компонентами конъюгатов, что ухудшает фотодинамические/флуоресцентные свойства. Данная проблема была решена в работе [1] путем подбора пары ФС и ФФ, характеризующейся минимальным критическим радиусом Ферстера, для тройной системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au/ФС/ФФ}$ . Исследование конъюгатов  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au/ФС}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au/ФФ}$ , объединенных в одну систему, позволит сравнить свойства и сделать вывод о необходимости получения тройной системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au/ФС/ФФ}$ .

Димерные НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$  были синтезированы путем разложения пентакарбонила железа в растворителе 1-октадецен в присутствии тетрахлороаурата водорода в качестве предшественника НЧ золота и олеиновой кислоты в качестве стабилизатора. Методом ПЭМ определен размер  $11.2 \pm 1.8$  нм для магнетита и  $4.5 \pm 0.8$  нм для золота. По результатам рентгенофазового анализа кристаллическая структура НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$  имеет тип шпинели, а размеры кристаллитов для каждой фазы сопоставимы с результатами ПЭМ. Для получения стабильных водных растворов НЧ поверхность магнетита была модифицирована молекулами 3,4-дигидроксофенилуксусной кислоты с последующим покрытием полиэтиленгликолем карбодиимидным методом. На следующем этапе была проведена конъюгация НЧ с ФС на поверхности магнетита карбодиимидным методом для получения системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au/ФС}$  и конъюгация НЧ с ФФ на поверхности золота с помощью тиольной группы для получения системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au/ФФ}$ . Конъюгаты были функционализированы в одной системе в соотношении 1:1 по магнетиту. При исследовании оптических свойств конъюгатов пики излучения и поглощения ФС и ФФ были идентичны пикам ФС и ФФ в растворе. Исследования на цитотоксичность посредством МТТ-теста на клеточных линиях здоровых клеток показало, что конъюгаты не обладают темновой цитотоксичностью. Были проведены исследования *in vitro* на клетках рака кишечника СТ26 и рака молочной железы 4Т1 с выдержкой до 120 минут, которые показали, что системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au/ФС}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au/ФФ}$  и их конъюгаты демонстрируют локализованную флуоресценцию в соответствующем им диапазоне длин волн и способны интернализироваться в раковых клетках. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости дальнейшего исследования конъюгатов на светотоксичность, расчета квантового выхода синглетного кислорода и квантового выхода флуоресценции.

*Автор выражает благодарность научным руководителям Ю.В Чудосай и М.А. Абакумову*

### Литература

1. Synthesis and Characterization of a Bifunctional Platform Based on Magnetite–Gold Nanoparticles for Theranostics of Cancer / I. Chudosai, M. Sorokina, M. Abakumov, N. Klyachko // Materials Proceedings. 2023. Vol. 14, is. 1. P. 72.





## Исследование иммуногенности В-клеточного эпитопа оболочечного белка E2 вируса гепатита С

Стучинская М.Д.,<sup>1,2</sup> Николаева Л.И.,<sup>2</sup> Белявцев А.Н.,<sup>1,2</sup> Шастина Н.С.<sup>1</sup>

Аспирант, 2 год обучения

<sup>1</sup>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)

Вирус гепатита С (ВГС) является глобальным патогеном, которым инфицированы около 71 млн человек, при этом ежегодно регистрируется примерно 1,5 млн новых случаев [1]. После первичной инфекции у большинства людей развивается хроническое заболевание печени, которое может привести к циррозу печени и гепатоцеллюлярной карциноме. Несмотря на внедрение высокоэффективных противовирусных препаратов прямого действия (ПППД), противовирусное лечение не оказало серьезного влияния на ограничение инфекции, в основном из-за низкого уровня доступа к диагностике и лечению.

ВГС имеет оболочку, капсид и геном, представленный одноцепочечной РНК с положительной полярностью. Оболочечный гликопротеин E2 отвечает за прикрепление вируса посредством связывания с клеточными рецепторами, включая CD81 и SR-B1, и, следовательно, содержит таргетные антигенные детерминанты вируса. Имеется предположение, что основным механизмом нейтрализации ВГС является блокирование взаимодействия между E2 и его рецептором CD81. Сайт связывания CD81 состоит из консервативной N-концевой области, области переднего слоя, состоящей из короткой  $\alpha$ -спирали, и CD81-связывающей петли.

Цель исследования - выявить антитела к пептиду, воспроизводящему консервативный В-клеточный эпитоп оболочечного белка E2 ВГС, и оценить их возможную значимость для исхода терапии ПППД.

Получение пептида было осуществлено методом твердофазного пептидного синтеза на смоле Ванга по Fmoc-протоколу методом активированных эфиров в ручном режиме с последующей очисткой с помощью обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Чистоту пептида проверяли методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрией MALDI-TOF.

Синтезированный пептид соответствовал аминокислотным позициям 434–446 белка E2 и воспроизводил высококонсервативный иммунодоминантный В-эпитоп, антитела к которому имеют широкую нейтрализующую специфичность. Данная область E2 участвует во взаимодействии с рецептором CD81 и в проникновении вируса в клетку.

Были исследованы образцы сывороток крови пациентов с хроническим гепатитом С (n=58), из которых 33 участника получили лечение ПППД, остальным 25 терапия не проводилась. Изучение иммунореактивности пептида на сыворотках крови людей, инфицированных ВГС, проводилось стандартным методом твердофазного иммуноферментного анализа. При анализе сывороток крови пациентов было установлено, что частота выявления антител к пептиду среди всех анализируемых образцов составила 45,7%.

Основной задачей был анализ взаимосвязи наличия антител к данному пептиду с результатом терапии ПППД. У участников, достигших устойчивого вирусологического ответа, частота выявления антител к пептиду составила 77,3%, а у участников, завершивших терапию без него – 36,4%, что является статистически значимой разницей (p=0,02). Таким образом можно предположить, что наличие или отсутствие антител к исследуемому пептиду является одним из прогностических маркеров для исхода терапии ПППД.

### Литература

1. World Health Organization. Global Hepatitis Report, 2017.



**Искусственный отбор ДНК-аптамеров с 5-метилцитозином****Субач М.Ф., Грабовенко Ф.И., Хренова М.Г., Зверева М.Э.**

Студент, 5 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)

Аптамеры – одноцепочечные олигонуклеотиды, способные связываться с определенными мишенями и обладающие высокой аффинностью и специфичностью. SELEX (систематическая эволюция лигандов экспоненциальным обогащением) представляет собой метод комбинаторной химии, основанный на отборе из библиотеки соединений, специфически взаимодействующих с определенным лигандом путем систематической эволюции. Установлено, что различные модификации способны значительно изменять прочность связывания аптамеров с мишенью. Как правило, модифицируются РНК-аптамеры благодаря наличию 2'-ОН гидроксила, который заменяется на другие заместители, а ДНК-аптамеры реже подвергаются модификации [1]. В данной работе рассмотрено введение пятого основания в ДНК-аптамеры для увеличения разнообразия возможного числа последовательностей и увеличения числа потенциальных гидрофобных взаимодействий ДНК-белок.

В качестве модельной системы выбран RBD-домен (от англ. receptor binding protein) S-белка SARS-CoV-2 (от англ. severe acute respiratory syndrome-related coronavirus 2). RBD-домен в составе S-белка связывается с ангиотензинпревращающим ферментом 2, что необходимо для проникновения данного вируса в клетку [2]. В литературе описаны ДНК-аптамеры, которые специфически связываются с доменом RBD S-белка SARS-CoV-2 [3]. Также в нашей лаборатории уже отработана система оценки прочности связывания аптамеров с мишенью с помощью метода бислойной интерферометрии, что использовалось для оценки константы диссоциации комплекса аптамера и белка RBD [4].

В нашей работе была предложена не использованная ранее схема SELEX, которая отличается от традиционного отбора аптамеров введением 5-метилцитозина как пятого основания отдельной энзиматической реакцией после амплификации. В данном подходе к получению аптамеров присутствует один дополнительный шаг, который представляет собой метилирование ДНК библиотек с помощью метилтрансферазы SSSI, модифицирующей CpG-сайты. Был проведен 1 раунд селекции, включающий в себя метилирование исходных библиотек ДНК, разделение двух цепей для получения одноцепочечной ДНК, инкубацию с белком-мишенью RBD в Ni-NTA смоле и отбор наиболее прочно взаимодействующих аптамеров. После отбора проведен анализ полученных последовательностей нанопоровым секвенированием.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (№ 23-Ш04-45).*

**Литература**

1. Chen Z. et al. Chemically modified aptamers for improving binding affinity to the target proteins via enhanced non-covalent bonding // *Frontiers in Cell and Developmental Biology*. 2023. Т. 11. С. 1091809.
2. Song Y. et al. Discovery of aptamers targeting the receptor-binding domain of the SARS-CoV-2 spike glycoprotein // *Analytical chemistry*. 2020. Т. 92. №. 14. С. 9895-9900.
3. Yao H. et al. Molecular architecture of the SARS-CoV-2 virus // *Cell*. 2020. Т. 183. №. 3. С. 730-738. E13.
4. Grabovenko F. et al. Glycosylation of receptor binding domain of SARS-CoV-2 S-protein influences on binding to immobilized DNA aptamers // *International Journal of Molecular Sciences*. 2022. Т. 23. №. 1. С. 557.



**Экспрессия опухолевых маркеров в клетках стандартных линий A431 и MCF7****Сулима А.О., Моисеенко В.Л.***Студент, 1 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: sulimaanya@icloud.com*

Рецептор эпидермального фактора роста EGFR – важный опухолевый маркер, индуцирующий пролиферацию и дифференцировку клеток [1]. Маркер CD133/Prom1 связан с ранними этапами дифференцировки клеток и часто используется для оценки злокачественности опухоли [2]. Показано, что в опухолевых клетках ~~чаще~~ повышено содержание нуклеолина, NCL, который может служить мишенью для противоопухолевого аптамера AS1411 [3]. Оценка экспрессии опухолевых маркеров используется для диагностики и определения тактики терапии у пациентов. Наиболее часто экспрессию гена определяют по количеству мРНК при помощи ПЦР в реальном времени (ПЦР-РВ).

Цель работы: протестировать различные наборы праймеров для определения экспрессии опухолевых маркеров на линейных клетках A-431 и MCF7.

В рамках работы были выбраны 2 набора пар праймеров к EGFR - s1 и s2, 2 пары праймеров к CD133/Prom1, пара праймеров к NCL. Перед проведением ПЦР-реакций пары праймеров проанализировали с использованием программ SnapGene Viewer и Multiple Primer Analyzer. В работе использовали клетки стандартной линии эпидермоидной карциномы A-431, экспрессирующей EGFR, и клетки стандартной линии рака молочной железы MCF-7, в которых экспрессия EGFR незначительна по данным литературы [4]. Реакцией обратной транскрипции с мРНК получали копию кДНК. Методом ПЦР-РВ оценили экспрессию генов NCL, EGFR (с праймерами s1), Prom1 и CD133 в MCF7. В качестве референсных использовали гены GAPDH, RPL13A и Act-β. Длины полученных в результате ПЦР продуктов оценивали методом электрофореза в агарозном геле.

Согласно результатам, полученным при анализе праймеров с помощью Multiple Primer Analyzer, выбранные праймеры не являются комплементарным и не образуют праймер-димеров. Для клеток MCF-7 наблюдали сигнал флуоресценции ПЦР-РВ для всех исследуемых генов, кроме CD133, что согласуется с данными Human Protein Atlas. [4].

**Литература**

1. Voldborg B.R., Damstrup L., Spang-Thomsen M., Poulsen H.S. Epidermal growth factor receptor (EGFR) and EGFR mutations, function and possible role in clinical trials. // *Ann Oncol.* 1997. V. 8(12). P. 1197-206.
2. Sareen H, Ma Y, Becker TM, Roberts TL, de Souza P, Powter B. Molecular Biomarkers in Glioblastoma: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Int J Mol Sci.* 2022 Aug 9;23(16):8835. doi: 10.3390/ijms23168835. PMID: 36012105; PMCID: PMC9408540.
3. Kopylov AM, Antipova OA, Pavlova GV. Molecular markers of neuro-oncogenesis in patients with glioblastoma. *Zh Vopr Neirokhir Im N N Burdenko.* 2022;86(6):99-105. English, Russian. doi: 10.17116/neiro20228606199. PMID: 36534630.
4. Van den Avont A, Sharma-Walia N. Anti-nucleolin aptamer AS1411: an advancing therapeutic. *Front Mol Biosci.* 2023 Sep 21;10:1217769. doi: 10.3389/fmolb.2023.1217769. PMID: 37808518; PMCID: PMC10551449.
4. Human Protein Atlas // URL: <https://www.proteinatlas.org>





## Шероховатые мембраны, в качестве ГКР субстрата, и потенциал их применения в биосенсорах

*Тихонова Д.С.<sup>1</sup>, Кукушкин В.И.<sup>2</sup>, Нечаев А.Н.<sup>2</sup> Завьялова Е.Г.<sup>1</sup>*

*Студент, 5 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

<sup>2</sup>*Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка*

<sup>2</sup>*Объединённый институт ядерных исследований, Дубна*

*[daria.tikhonova@chemistry.msu.ru](mailto:daria.tikhonova@chemistry.msu.ru)*

Рамановская спектроскопия является популярным аналитическим методом определения различных объектов благодаря уникальным линиям колебательного спектра «отпечатка пальцев». Одним из недостатков этого метода является слабая интенсивность спектров и сложность их интерпретации. Эту проблему решает вариант классической Рамановской спектроскопии – ГКР эффект (гигантское комбинационное рассеяние), проявляющийся на наноструктурированных субстратах серебра или золота сложной поверхности. Для создания таких субстратов было предложено химическое травление полимерной мембраны, а затем последующее напыление тонкого слоя металла. В результате можно получить шероховатые мембраны разной морфологии и существенно повысить чувствительность метода.

Комбинация аптамерного узнавания мишеней и ГКР-эффекта на наноструктурированных субстратах стала весьма удачным решением при создании нового типа биосенсоров. В основе работы нашего сенсора лежит конформационное изменение меченого Рамановской меткой аптамера при связывании с мишенью и регистрация ГКР-сигнала метки. В работе был использован тиомодифицированный G-квадруплексный аптамер G7-Cu3 с введенной рамановской цианиновой меткой Cu3. Аптамер узнает разнообразные штаммы вируса А, а вирус болезни Ньюкасла (NDV) был использован в качестве контрольного вируса, не связывающегося с аптамером. Путем химического травления полимерной мембраны из полиэтилентерефталата были получены шероховатые поверхности с порами разных форм и размеров. Мембраны использовались для концентрирования детектируемого вируса на поверхности. Также варьировался способ напыления серебра – химическое осаждение цитратных наночастиц, термическое или магнетронное напыление. Было показано, что способ напыления металла определяет воспроизводимость сенсоров и коэффициент усиления: термическое напыление и химическое осаждение создают неравномерное покрытие. Для магнетронного напыления были получены наилучшие результаты: чувствительность составила 87,5%, относительное стандартное отклонение сигнала составило 12-16%.

Потенциал применения таких мембран довольно широк. Одним из интересных и новых решений по применению таких ГКР субстратов являются аптамерные тест-полоски, позволяющие проводить не только качественный, но и количественный анализ. Предполагается, что сложная поверхность субстрата поможет увеличить специфичность и чувствительность детекции по сравнению с существующими колориметрическими и ГКР-аналогами.



## Зависимость цитотоксических эффектов имидазолиевых ионных жидкостей от времени и концентрации

Филиппов А.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 1 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 Российской академии наук,  
Москва, Россия

E-mail: alalfilippov@edu.hse.ru

Ионные жидкости (ИЖ) классически определяют как органические соли, находящиеся в жидком состоянии при температурах ниже 100 °С. Они обладают набором свойств, позволяющих использовать их во многих сферах: межфазном катализе, органическом синтезе, электрохимии, биотехнологии, фармацевтике, аналитической химии, экстракции и т.д. [1]. Расширение областей применения ИЖ ведёт к тому, что они все чаще проникают в окружающую среду. Хотя продолжительное время считалось, что эти вещества не обладают высокой токсичностью, экспериментальные данные показывают, что это необоснованное суждение; более того, ИЖ могут проявлять токсичность, превышающую токсичность многих органических растворителей, что усугубляется высокой растворимостью в воде, благодаря которой ИЖ могут быстро распространиться по различным экосистемам [2].

Тем не менее, накопленная к настоящему моменту информация о негативном воздействии ИЖ на различные биологические объекты остается разрозненной. В частности, при изучении токсичности исследователи часто упускают из виду зависимости влияния веществ на клетки организма не только от концентрации, но и от времени воздействия, что не позволяет корректно анализировать результаты экспериментов и может приводить к неверным выводам. Это обуславливает важность подбора методики исследования химических соединений и необходимость комплексного изучения механизмов цитотоксичности.

В настоящей работе методом проточной цитофлуориметрии были определены полумаксимальные цитотоксические концентрации (CC<sub>50</sub>) трех распространенных имидазолиевых ионных жидкостей, несущих в катионе алкильный заместитель различной длины (2, 4 и 16 атомов углерода; см. Рис. 1), после 24 часов воздействия на клеточную культуру Jurkat (Т-клеточная лейкемия), а также изучены зависимости механизмов клеточной гибели, вызванной данными ИЖ, от их концентрации и времени экспозиции.

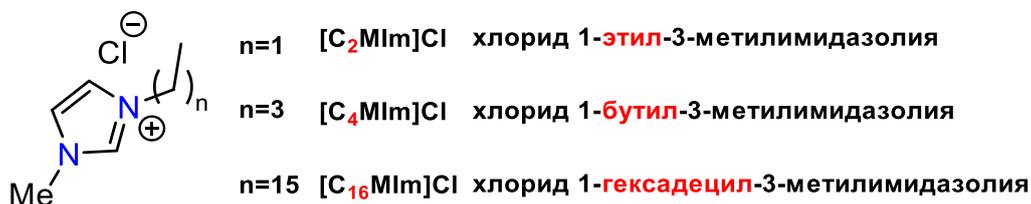


Рис. 1. Ионные жидкости, изученные в данной работе.

### Литература

1. Egorova K. S., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine // Chem. Rev. – 2017. – V. 117, № 10. – С. 7132-7189.
2. Egorova K. S., Ananikov V. P. Toxicity of ionic liquids: eco(cyto)activity as complicated, but unavoidable parameter for task-specific optimization // ChemSusChem. – 2014. – V. 7, № 2. – С. 336-360.

**Свойства комплекса лактоферрин-пектин в модельных системах****Фирова Р.Х.<sup>1,2</sup>, Мосиевич Д.В.<sup>2,3</sup>***Студент, 5 курс специалитета*<sup>1</sup> *ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), Москва, Россия*<sup>2</sup> *Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины ФМБА, Москва, Россия*<sup>3</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [rxfirova@gmail.com](mailto:rxfirova@gmail.com)*

Способность белков и полисахаридов к взаимодействию открывает пути к разработке лекарственных средств с новыми свойствами. Так, лактоферрин, являющийся железосвязывающим белком с антимикробной активностью и иммунорегуляторными функциями, образует комплексы с пектином [1], что способствует увеличению мукоадгезивности [2] и стабильности препаратов лактоферрина при пероральной доставке [3]. Целью работы было изучение эффектов лактоферрина в комплексе с пектином в модельных системах.

Объектом исследования были пектин из яблок и рекомбинантный лактоферрин из молока трансгенных коз. Сравнивали пектин, лактоферрин и их комплексы по оптическому поглощению, влиянию на образование радикалов кислорода в реакции Фентона и по активации нейтрофилов в крови *ex vivo*, используя спектрофотометрический и хемилюминесцентный анализ.

Образование комплексов лактоферрина с пектином характеризовалось изменением поглощения белка при 280 нм и ростом поглощения смеси пектин-лактоферрин при 650 нм. Показали, что в присутствии люминола реакция лактоферрина с пероксидом водорода сопровождается продолжительным хемилюминесцентным ответом, амплитуда которого снижается при добавлении к лактоферрину пектина. Поскольку пектин не снижал ответ, индуцированный раствором сульфата железа (II), его эффекты в смеси с лактоферрином не связаны с перехватом радикалов. Хелаторы железа снижали хемилюминесценцию лактоферрина в меньшей степени, чем ответ на сульфат железа (II), что объясняется участием в реакции Фентона связанного железа. По-видимому, эффекты пектина обусловлены меньшей доступностью связанного лактоферрином железа для атаки пероксидом водорода вследствие образования межмолекулярных комплексов.

В то же время, комплексы лактоферрина с пектином сильнее активировали нейтрофилы в крови *ex vivo* по сравнению с индивидуальными веществами.

Заключение: межмолекулярные комплексы пектин-лактоферрин характеризуются снижением способности лактоферрина к образованию радикалов в реакции Фентона и увеличением активирующей способности в отношении нейтрофилов крови.

*Работа проведена при поддержке РНФ 23-45-10026.*

**Литература**

1. Bengoechea C., Jones O. G., Guerrero A., Maccllements D. J. Formation and characterization of lactoferrin/pectin electrostatic complexes: Impact of composition, pH and thermal treatment// Food hydrocolloids. 2011. Vol. 25. P. 1227-1235.
2. Takahashi Y, Takeda C, Seto I, Kawano G, Machida Y. Formulation and evaluation of lactoferrin bioadhesive tablets// Int J Pharm. 2007. Vol. 343. P. 220-227.
3. Yao X, Bunt C, Cornish J, Quek SY, Wen J. Oral Delivery of Bovine Lactoferrin Using Pectin- and Chitosan-Modified Liposomes and Solid Lipid Particles: Improvement of Stability of Lactoferrin// Chem Biol Drug Des. 2015. Vol. 86. P. 466-75.





## Анализ влияния различных агентов на олигомерное состояние флуоресцентного белка moxSAASoti F97M

Хадиятова А. А.<sup>1</sup>, Марынич Н. К.<sup>2</sup>

Студентка, 2 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 Российской академии наук

Лаборатория физической биохимии

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

В настоящее время флуоресцентные белки являются важным инструментом в клеточной биологии для наблюдения за различными биологическими процессами, в том числе в качестве маркеров при исследовании лекарственных препаратов-кандидатов. Для использования в этих целях флуоресцентный белок должен находиться в мономерной форме и иметь устойчивость к окислению.

moxSAASoti – фотопревращающийся флуоресцентный белок, обладающий свойствами обратимого фотопереключения и необратимой фотоконверсии, может применяться в качестве флуоресцентной метки в суперразрешающей микроскопии, является первым *mox*(мономерным и устойчивым к окислению) бифотохромным белком, поскольку в нем произведены замены всех аминокислотных остатков цистеина [1]. Однако, после введения одной замены F97M в растворах белка преобладает олигомерная форма, а также наблюдается кристаллизация в клетках HeLa.

В настоящей работе методами гель-фильтрационной хроматографии и динамического светорассеяния было проанализировано влияние ионной силы, концентрации раствора, имидазола, а также хаотропных агентов – мочевины, GnCl на олигомерное состояние moxSAASoti F97M. Олигомеры частично или полностью разрушались только в присутствии мочевины и имидазола. Соотношение мономерной и олигомерной формы в растворе зависит от времени инкубации при различных условиях. Сравнение соотношений форм moxSAASoti после добавления агентов в свежем растворе с раствором, проинкубированным при  $t=4\text{ C}^\circ$  в течение 24 часов показало, что олигомеры кинетически стабильны. С помощью динамического светорассеяния были получены данные о молекулярной массе олигомеров в растворе порядка 2000 кДа.

### Литература

1. Marynych N. K. et al. First biphotochromic fluorescent protein moxSAASoti stabilized for oxidizing environment //Scientific Reports. – 2022. – Т. 12. – №. 1. – С. 7862.



**Индикаторы на основе углеродных точек для умной упаковки пищевых продуктов****Хасанов Д.Г., Ионов Я.А., Назарова Е.А.***Студент, 2 курс магистратуры**Институт SCAMT, Университет ИТМО, Санкт-Петербург**E-mail: khasanov@scamt-itmo.ru*

Безопасность пищевых продуктов является глобальным приоритетом и одной из основных целей действующего законодательства в области пищевой промышленности. Однако риски микробиологической контаминации пищевых продуктов даже сегодня являются одним из основных источников болезней пищевого происхождения. Современным решением данной проблемы может выступать умная упаковка, которая предоставляет информацию о состоянии продукта питания (интеллектуальная упаковка) или продлевает срок жизни продукта (активная упаковка) [1].

Углеродные точки (УТ) – биосовместимый наноматериал, который достаточно просто синтезируется и обладает уникальными флуоресцентными свойствами в зависимости от поверхностных групп. Синтез УТ можно вести непосредственно на полимерном материале для концентрирования и увеличения интенсивности флуоресценции [2]. УТ часто используются в сенсорике, но при синтезе их на биополимере, например хитине с антибактериальными свойствами, можно создать основу для активной и интеллектуальной упаковки [3]. Также углеродные точки могут применяться в технологиях аддитивной печати [1], что существенно упрощает нанесение индикатора на поверхность упаковки.

Для создания универсальных и высокочувствительных сенсоров и индикаторов, содержащих УТ, перспективным направлением является совместное использование УТ и ферментов. С данной концепцией уже создан сенсор на глюкозу [4], но взаимодействие между материалом и ферментами еще недостаточно изучено.

В данной работе предлагается способ создания индикаторных систем на порчу мяса для встраивания в упаковку продукта. Мясные продукты выделяют в газовую среду большое количество компонентов, в том числе сульфиды, альдегиды и спирты [5]. Показано, что при взаимодействии с некоторыми газами, выделяющимися при порче, происходит гашение флуоресценции УТ. Также проведены эксперименты, которые продемонстрировали, что сульфид-ион можно определить количественно в растворе с УТ по гашению интенсивности флуоресценции. Более того, данные УТ можно комбинировать с ферментами для определения различных аналитов. Используя оксидазы, при наличии в системе иона железа (II) можно определять соответствующие вещества. Например, спирты могут быть окислены до альдегидов с выделением перекиси, которая в присутствии ионов железа влияет на уменьшение интенсивности флуоресценции УТ.

Данный способ может являться универсальным и специфичным, благодаря ферментам. Количество аналитов ограничивается разнообразием оксидаз с реакцией выделения перекиси.

**Литература**

1. Tracey C. T. et al. A 3D printing approach to intelligent food packaging // Trends Food Sci. Technol. - 2022. - V.127. - p. 87–98.
2. Gupta D, Kumar L., Gaikwad K. K. Carbon dots for food packaging applications // Sustainable Food Technol. – 2023. – V. 1. – № 2. – p. 185-199.
3. Benhabiles M.S. et al. Antibacterial activity of chitin, chitosan and its oligomers prepared from shrimp shell waste // Food Hydrocoll. - 2012. - V. 29. - № 1. - p.48-56.
4. Wang H. et al. Presence of fluorescent carbon nanoparticles in baked lamb: their properties and potential application for sensors // J. Agric. Food Chem. - 2017. - V. 65. - № 34. - p. 7553–7559.
5. Casaburi A. et al. Bacterial populations and the volatilome associated to meat spoilage // Food Microbiol. - 2015. - V. 45. - p.83–102.





## Взаимодействие G-квадруплексов и комплексов с доксорубицином с клетками глиобластомы

Чуб А.С.<sup>1</sup>, Антипова О.М., Иванов Б.М.<sup>1</sup>,  
Дзариева Ф.М.<sup>2</sup>, Павлова Г.В.<sup>2,3</sup>, Копылов А.М.<sup>1,3</sup>

Студент, 6 курса специалитета

<sup>1</sup>Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт высшей нервной деятельности и нейрофизиологии РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>НМИЦ нейрохирургии им. академика Н.Н. Бурденко, Москва, Россия

E-mail: [tchoub511@gmail.com](mailto:tchoub511@gmail.com)

G-квадруплексы (G4) широко исследуется для применения в качестве перспективных агентов для противоопухолевой терапии. Наиболее изученным примером противоопухолевых G4 является AS1411, аптамер к нуклеолину (NCL) [1, 2]. В нашей лаборатории был предложен G4 biG3T, для которого показано цитостатическое действие на клетки перевиваемых культур опухолей пациентов с глиобластомой (ГБ) [3]. Однако в отличие от AS1411, трансмембранный транспортер и механизм эндоцитоза для biG3T не известны. Целью была проверка гипотезы о сходном механизме действия различных G4, AS1411 и biG3T.

Сборка G4 показана с помощью спектроскопии кругового дихроизма. Противоопухолевый химиотерапевтический препарат доксорубин (ДОКС) образует комплексы с G4. Эффективность связывания G4 в комплекс была определена флуориметрическим титрованием раствора ДОКСа G4, ДОКС эффективнее взаимодействует с G4 biG3T и AS1411 по сравнению с 18-ти нуклеотидным дуплексом ДНК. Проведено сравнение эффективности проникновения AS1411 и biG3T и их комплексов с ДОКСом в линейные клетки рака груди MCF-7, богатые NCL, нейроглиальные клетки обонятельного эпителия человека OES-B, с низкой экспрессией NCL, и клетки ГБ пациента (Sus) методом xCelligence. Клетки MCF-7 и OES-B окрашивали G4 AS1411 и biG3T с флуоресцентной меткой FAM, взаимодействие G4 с клетками детектировали флуоресцентной микроскопией.

AS1411 и biG3T и их комплексы с ДОКСом снижали выживаемость NCL-богатых клеток, что может объясняться участием NCL в процессе эндоцитоза G4.

### Литература

1. Yazdian-Robati R. et al. Therapeutic applications of AS1411 aptamer, an update review //International journal of biological macromolecules. – 2020. – Т. 155. – С. 1420-1431.
2. Ireson C. R., Kelland L. R. Discovery and development of anticancer aptamers //Molecular cancer therapeutics. – 2006. – Т. 5. – №. 12. – С. 2957-2962.
3. Pavlova G. et al. A Combined Effect of G-Quadruplex and Neuro-Inducers as an Alternative Approach to Human Glioblastoma Therapy //Frontiers in Oncology. – 2022. – Т. 12. – С. 880740.



**Эффекторы галактонолактонооксидазы из *Trypanosoma cruzi*****Чудин А.А., Кудряшова Е.В.**

Аспирант, 4 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [andrew\\_18@inbox.ru](mailto:andrew_18@inbox.ru)

Галактонолактонооксидаза из паразитического микроорганизма *Trypanosoma cruzi* (TcGAL), вызывающего болезнь Шагаса – мембранный фермент, катализирующий *in vivo* финальную стадию синтеза витамина С, антиоксиданта, который микроорганизм не может потреблять извне [1] и который необходим микроорганизму для выживания при проникновении в макрофаги хозяина. Поэтому TcGAL рассматривается нами как возможная лекарственная мишень при лечении болезни Шагаса. Однако влияние природных эффекторов (в том числе электроноакцепторов (ЭА) и активаторов) на TcGAL мало изучено. Перспективными эффекторами TcGAL представляются производные 1,4-бензохинона (БХ) и коферменты Q, являющиеся переносчиками электронов в дыхательной цепи и играющие важную роль в окислительном фосфорилировании в митохондриях, а также выступающие как поглотители свободных радикалов (таким образом предотвращая окислительное повреждение митохондриальных мембран). Кроме того, интерес представляют кверцетин (КЦ) и его аналоги, ингибирующие рост *T. cruzi* и способные как подавлять активность ферментов (например, в случае E-NTPDазы [2]), так и усиливать её (АТФ-фосфогидролаза [3]).

Изучено влияние БХ, КЦ и их производных на активность TcGAL и его гомолога L-галактоно-1,4-лактондегидрогеназы из *Arabidopsis thaliana* (AtGALDH) как модельного фермента с использованием обращённых мицелл АОТ (модель биомембраны). Показано, что среди производных БХ (коэнзимы Q0, Q1, 2,6-диметокси-БХ, 2,5-дигидрокси-БХ и тимохинон) наилучшими электроноакцепторными свойствами в отношении TcGAL и его гомолога AtGALDH обладает 2,6-диметокси-БХ. Полученные спектры окисленной и восстановленной форм 2,6-диметокси-БХ подтверждают его роль как ЭА в случае TcGAL. Выявлено влияние структуры производных БХ на их свойства в отношении TcGAL. Так, соединения, содержащие метокси-группы, являются более эффективными электроноакцепторами для TcGAL (коэнзим Q0, 2,6-диметокси-БХ) по сравнению с соединениями, не обладающими ОСН3-группами (2,5-дигидрокси-БХ, тимохинон).

Установлено, что КЦ и его аналог дигидрокверцетин (ДКЦ), как и производные БХ, усиливают активность TcGAL. Обнаружено, что КЦ и ДКЦ обеспечивают почти в 2 раза большее значение  $V_{max}$  по сравнению с производными БХ, однако обладают на 2 порядка более высокими  $K_m$  (150-200 мкМ). Полученные спектры окисленной и восстановленных форм КЦ и ДКЦ и спектры реакционной смеси в присутствии КЦ и ДКЦ (до и после) подтверждают роль КЦ и ДКЦ как ЭА в случае TcGAL. Таким образом, впервые обнаружены представители группы флавоноидов, кверцетин и дигидрокверцетин, проявляющие электроноакцепторные свойства в отношении TcGAL.

Работа выполнена с использованием оборудования (КД-спектрометр Jasco J-815 (Япония)) по программе развития МГУ.

**Литература**

1. Чудин А.А., Злотников И.Д., Кудряшова Е.В. и др. Ингибиторы галактонолактонооксидазы из *Trypanosoma cruzi* на основе аллилполиалкокксибензолов // Биохимия. 2023. Т. 88, № 1. С. 97–10
2. Ribeiro I.C., Moraes J.V.B. et al. // Purinergic Signal. 2023.
3. Jain S., Vaidya A. // Pharmacol. Res. - Mod. Chinese Med. 2023. V. 7. P. 100240.



**Взаимодействие гигантских моноламеллярных липосом с магнитными наночастицами****Шалыбкова А.А., Ле-Дейген И.М., Клячко Н.Л.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [annyshal@mail.ru](mailto:annyshal@mail.ru)*

На сегодняшний день во всем мире растет интерес к использованию магнитных наночастиц для биомедицинских назначений. Возможными вариантами их использования являются усиление действия некоторых антибактериальных агентов (в том числе ферментов), а также создание стимул-чувствительных систем доставки лекарств. В частности, покрытые дофамином магнитные наночастицы в форме стрежней способны разрыхлять биомембрану малых моноламеллярных липосом, имеющих размер менее 100 нм, под действием ультранизкочастотного магнитного поля [1]. Установлено, что геометрия наночастиц может существенным образом влиять на их взаимодействие с липидным бислоем [1].

Актуальным является исследование гигантских моноламеллярных липосом (ГМЛ) размером более 1 мкм, которые представляют собой модель клеточной мембраны. Вариантам их взаимодействия с магнитными наночастицами, которые могут иметь иной характер в сравнении с взаимодействием с малыми моноламеллярными липосомами, уделяется незаслуженно мало внимания в научной литературе.

Таким образом, целью работы является исследование взаимодействия ГМЛ на основе мажорного фосфолипида биомембран дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ) с покрытыми дофамином ферромагнитными наночастицами различной формы (наностержнями и наносферами).

По описанной в работе [2] методике были получены и охарактеризованы ГМЛ со средним гидродинамическим диаметром порядка 1 мкм. С помощью метода ИК-спектроскопии установлено, что гигантские ГМЛ отличаются от малых моноламеллярных липосом не только размером, но и микроокружением полярных функциональных групп липидов. Показано, что форма магнитных наночастиц в комплексах с ГМЛ оказывает существенное влияние на их поведение под действием магнитного поля. Так, наностержни, судя по всему, повреждают мембрану ГМЛ на стадии образования комплекса и под действием ультранизкочастотного негреющего магнитного поля (50 Гц 48 мТ в течение 5 минут) отрываются от мембраны. Магнитные наносферы же находятся на границе раздела фаз липид-вода, взаимодействуя с карбонильными группами. Под действием ультранизкочастотного негреющего магнитного поля наночастицы разрыхляют бислой до жидкокристаллического состояния и остаются прикрепленными к липосомам.

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости дальнейших исследований в области взаимодействия гигантских липосом с магнитными наночастицами.

*Авторы выражают благодарность Усвалиеву Азизбеку Давранбековичу и Веселову Максиму Михайловичу за предоставление магнитных наночастиц. Работа выполнена при поддержке программы развития МГУ (ИК-спектрометр Bruker Tensor 27).*

**Литература**

1. Le-Deygen, I. M., Vlasova, K. Y., Kutsenok, E. O., Usvaliev, A. D., Efremova, M. V., Zhigachev, A. O., Klyachko, N. L. Magnetic Nanorods for remote disruption of lipid membranes by non-heating low frequency magnetic field. // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2019. Vol. 21. № 102065. P. 1-10.



**Получение и изучение свойств L-лактатдегидрогеназы из *Limosilactobacillus reuteri*****Широкова А.А.<sup>1</sup> Пометун А.А.<sup>1,2</sup> Тишков В.И.<sup>1,2</sup>**

Студентка, 6 курса специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова  
химический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт биохимии имени А.Н. Баха РАН (ИНБИ РАН)E-mail: [annaevashirokova@gmail.com](mailto:annaevashirokova@gmail.com)

В последнее время очень острой проблемой современной медицины является возрастающая антибиотикорезистентность патогенов. В 2018 году ВОЗ причислил *Klebsiella pneumoniae* к наиболее опасным бактериям в связи с их резистентностью к существующим антибактериальным препаратам. Одним из способов борьбы с клебсиеллой – подавление ее роста. Недавно было показано, что некоторые штаммы молочнокислых бактерий могут эффективно ингибировать *K. pneumoniae* при ее росте в виде биопленок. Одним из таких штаммов является *Limosilactobacillus reuteri*, секретирующие в среду несколько типов ферментов, которые можно разделить на внеклеточные и внутриклеточные. Эти ферменты можно классифицировать на 3 типа: протеазы, воздействующие на клеточные стенки клебсиеллы, гидролазы нуклеиновых кислот и ферменты метаболизма лактобактерий. Довольно большой интерес вызывают продукты метаболизма (L-, D-лактатдегидрогеназы и цистеинсинтаза), т.к. они секретируются в большом количестве на контакте с биопленками патогенами. [1]

В качестве объекта исследования нами был выбрана – L-лактатдегидрогеназа. Это фермент, катализирующий реакцию превращения пирувата в лактат с сопряженным окислением NADH в NAD<sup>+</sup>. Нами были проанализированы базы данных и найдена последовательность, соответствующая L-LDH из *L.reuteri* (LreLLDH). Далее были спроектированы праймеры на основе данной последовательности, конструкция которых предполагает два варианта расположения дополнительного His-tag участка на C- или N-концах, необходимого для очистки белка. После этого были получены два варианта плазмидной ДНК с генами LreLLDH\_NHis и LreLLDH\_CHis, которыми была произведена трансформация клеток *E.coli* для дальнейшей наработки LreLLDH. Для полученных двух форм были проведены подбор и оптимизация условий экспрессии. Оптимизация проводилась по двум параметрам: концентрация индуктора IPTG и поглощения культуральной среды в момент индукции. Наличие целевого фермента подтверждали с помощью белкового электрофореза и масс-спектрометрии MALDI/TOF/TOF. Очистку обеих форм белка проводили с помощью аффинной метал-хелатной хроматографией. Для нее также был проведен подбор условий и подобрана точная концентрация имидазола, при которой белок перестает связываться с колонкой, что значительно увеличивает выход очистки.

\*Белок выделен из лактобактерий *Limosilactobacillus reuteri*. Штамм бактерий был предоставлен Всероссийским научно-исследовательским институтом молочной промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 23-64-10029

**Литература**

1. Savinova O.S., Glazunova O.A., Moiseenko K. V., Begunova A. V., Rozhkova I. V., Fedorova T. V. Exoproteome Analysis of Antagonistic Interactions between the Probiotic Bacteria *Limosilactobacillus reuteri* LR1 and *Lactocaseibacillus rhamnosus* F and Multidrug Resistant Strain of *Klebsiella pneumoniae* // Int. J. Mol. Sci. 2021. 22(20). 10999. С. 1-18.



**Нанозимы «искусственная пероксидаза» для противовоспалительной терапии****Шнейдерман А.А., Комкова М.А., Карякин А.А.***Студентка, 2 курс магистратуры**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: [aleshneiderman@gmail.com](mailto:aleshneiderman@gmail.com)*

Многочисленные гистохимические исследования демонстрируют, что подавление активных форм кислорода (АФК) является эффективной стратегией лечения ряда воспалительных заболеваний. Особый интерес в рамках такой терапии, благодаря своей высокой стабильности в среде организма и высокой каталитической активности, представляют неорганические наночастицы, обладающие ферментной активностью, главным образом, пероксидазной.

Высокую каталитическую активность в сравнении с другими нанозимами демонстрируют наночастицы на основе берлинской лазури (БЛ), синтезированные в ходе реакции активации пероксида водорода [1]. Показано, что пероксидазная активность наночастиц БЛ до 100 раз выше, чем для нанозимов  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , традиционно применяемых для подавления АФК в тканях. Что, вероятно, обусловлено, с одной стороны, координацией железа, подобной гему пероксидазы, с другой – достаточной электронной проводимостью материала в водных средах.

С использованием подходов стационарной ферментативной кинетики определены значение константы скорость-лимитирующей стадии каталитического цикла (необратимой бимолекулярной реакции взаимодействия комплекса нанозима и восстанавливающего субстрата с пероксидом водорода,  $k_2$ ) для субстратов с разными редокс потенциалами (от жёлтой кровяной соли до 3,3',5,5'-тетраметилбензидина,  $E^0(\text{S}_{\text{Ox}}/\text{S}_{\text{Red}}) = 0.21$  и  $0.50$  В соответственно). Показано, что  $k_2$  и энергии активации катализируемой нанозимами реакции, рассчитанные согласно уравнению Аррениуса, зависят от потенциала субстрата: чем ниже потенциал субстрата, тем выше каталитическая активность нанозима в реакции. При этом полученные значения энергии активации значительно ниже, чем для известных в литературе нанозимов, в сравнении с наиболее изученными нанозимами на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – до 5 раз ниже.

Помимо этого, исследована кинетика реакции восстановления пероксида водорода при катализе нанозимами разного размера от 30 до 360 нм. На микрофотографиях ПЭМ можно видеть, что такие наночастицы представляют собой ансамбли наноструктур, средний размер которых зависит от размера наночастицы. Показано, что зависимость  $k_2$  от размера наночастицы линеаризуется в билогарифмических координатах с тангенсом угла наклона близким к 2.7. Это указывает на вовлечение в каталитическую реакцию активных центров как на поверхности, так и в объеме наночастиц. Так, для нанозимов диаметром около 300 нм полученные значения  $k_2$  на 3-4 порядка величины превосходят константы для пероксидазы для стадии их взаимодействия с пероксидом водорода (наиболее быстрой стадии) и на 4-5 порядков – константы скорость-лимитирующей стадии действия фермента.

Благодаря своей высокой каталитической активности и низкой цитотоксичности наночастицы на основе БЛ обладают большим потенциалом для подавления АФК. Проведена инкубация клеток макрофагов RAW 264.7 в течение 3 часов в питательной среде, содержащей нанозимы. Методом проточной цитометрии с детекцией флуоресценции показано, что уже 10 мкг/мл нанозимов на основе БЛ позволяет на 65% снизить содержание АФК в клетках. При этом наблюдаемый эффект усиливается с увеличением концентрации БЛ при инкубации.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 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.



**Исследование контаминации растительных масел афлатоксином, альтернариолом и тенуазоновой кислотой.****Шыхалиева Ф.Д.<sup>1</sup>, Мощева А.Г.<sup>2</sup>, Гальвидис И.А.<sup>2</sup>, Буркин М.А.<sup>2</sup>***студентка, 4 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*<sup>2</sup>*ФГБНУ НИИВС им.И.И.Мечникова Москва, Россия**E-mail: [f.shykhaliyeva@mail.ru](mailto:f.shykhaliyeva@mail.ru)*

**Актуальность:** Афлатоксин В1 (АВ1), альтернариол (АОЛ) и тенуазоновая кислота (ТЕА) – являются вторичными метаболитами микроскопических грибов *Aspergillus* и *Alternatia*, и относятся к многочисленной группе соединений, называемых микотоксинами (МТ). Из-за своего токсического, канцерогенного, тератогенного и иммуносупрессивного воздействия на организм человека и животных, МТ представляют серьезную проблему в области безопасности пищевых продуктов. Масличные культуры, орехи и зерновое сырье, используемые для изготовления растительных масел, в периоды вегетации и хранения могут подвергаться грибной инвазии. Растительные масла входят в перечень продуктов первой необходимости, однако их контаминация МТ, особенно в РФ, исследована недостаточно. Европейской комиссией в 2008 году была установлена ПДК АВ1 только для подсолнечного масла - 2 мкг/кг, а в 2022 рекомендуемый порог для АОЛ и ТЕА - 10 мкг/кг и 100 мкг/кг, соответственно. Таким образом, для изучения загрязненности растительных масел, производимых и реализуемых на территории РФ, упомянутыми МТ необходимы высокочувствительные и специфичные методы, пригодные для выявления пороговых концентраций этих МТ в сложных матриксах. В отличие от физико-химических методов, требующих дорогостоящего оборудования и квалифицированного персонала, ИФА является простым, доступным и более предпочтительным инструментом для проведения как масштабных скрининговых исследований, так и рутинного анализа.

**Цель:** создание непрямого конкурентного твердофазного ИФА для количественного определения АВ1, АОЛ и ТЕА в растительных маслах, и исследование контаминации этими токсинами масел, представленных на отечественном рынке.

**Результаты:** для анализа использовали кроличьи поликлональные антитела к АОЛ и мышинные моноклональные анти-АВ1 и анти-ТЕА, а также твердофазные антигены — конъюгаты МТ с желатином и бычьим сывороточным альбумином (Жел-АВ1, Жел-АОЛ, БСА-ТЕА). Разработанные ИФА характеризовались групповой специфичностью к афлатоксинам (АВ1+АВ2+АГ1), селективностью к АОЛ и ТЕА и чувствительностью ( $IC_{50} = 0.03$  нг/мл, 0.2 нг/мл, и 0.1 нг/мл, соответственно). Рабочий диапазон анализа АВ1 составил 0.007-0.127 нг/мл, ТЕА - 0.024-0.54 нг/мл, а АОЛ - 0.055-1.149 нг/мл. Экстракция МТ требовала индивидуального подхода. Так АВ1 экстрагировали ацетонитрилом, АОЛ - метанолом, а ТЕА - с помощью в фосфатно-солевого буфера (PBST). После разведения PBST, экстракты анализировали в ИФА. Объектами исследования стали 103 образца подсолнечных (27), льняных (17) оливковых (13), горчичных (9), кунжутных (8) и др. масел, доступных в отечественной торговой сети. АОЛ был обнаружен в 78 образцах (0,024–28,1 нг/мл), ТЕА в 70 образцах (1,1-1100 нг/мл). Следовые количества АВ1 в 89 образцах (0,01-0,22 нг/мл) не превышали ПДК. В подсолнечных, конопляных, кунжутных и др. образцах масел, пороговый уровень АОЛ и ТЕА был превышен в 3,9% и 6,8%, соответственно.

**Вывод:** в ходе исследования был разработан ИФА для обнаружения пороговых концентраций АВ1, АОЛ и ТЕА в пищевых маслах и произведена количественная оценка уровня распространённости МТ. Концентрация АВ1, АОЛ и ТЕА в нерафинированных образцах подсолнечного, оливкового и др масел выше, чем в рафинированных или рафинированно-дезодорированных, также для растительных масел характерна контаминация несколькими видами МТ.





**Виртуальный скрининг ингибиторов  
L-галактонолактондегидрогеназы из *Trypanosoma cruzi*  
Щеголев В.О., Кудряшова Е.В.**

*Аспирант, 2 год обучения*

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

*E-mail: [v@sheg.cc](mailto:v@sheg.cc)*

Болезнь Шагаса, или американский трипаносомоз, — инфекционное заболевание, вызываемое простейшим *Trypanosoma cruzi* (*T. cruzi*). Препараты, используемые для лечения этого заболевания (нифуртимокс и бензнидазол), вызывают серьезные побочные реакции и неэффективны в ряде случаев. Фермент TcGAL (L-галактонолактондегидрогеназа из *T. cruzi*) активен на последнем этапе биосинтеза витамина С в паразите (ЕС 1.3.2.3). Люди получают витамин С только из пищи, но паразит *T. cruzi* синтезирует его самостоятельно и не способен поглощать извне, что делает TcGAL потенциальной мишенью для новых препаратов. Мембранотропность TcGAL затрудняет его изучение *in vitro*, однако, фермент был стабилизирован в системе мицелл, где были определены его кинетические параметры. Экспериментально установить структуру фермента затруднительно; вычислительные методы незаменимы для изучения подобных систем.

В рамках работы проведено конструирование структуры ФАД-содержащего фермента TcGAL методами классического и нейронного гомологического моделирования. Структура фермента оптимизирована методами молекулярной динамики (МД) и валидирована экспериментальными данными. Рассчитаны константы кислотности аминокислотных остатков и пирофосфатного фрагмента кофактора ФАД. Исходя из результатов расчётов, ФАД в активном центре фермента существует в виде двух протомерных форм (эффективные  $pK_{a,1} = 7.0-8.12$  и  $pK_{a,2} = 7.2-8.8$ ). Проведено квантово-химическое моделирование ФАД для уточнения параметров модели и микросекундная ускоренная МД. Полученные траектории кластеризованы, построен ансамбль конформаций фермента для учёта конформационной гибкости.

Разработан эффективный алгоритм выбора структурно богатых подмножеств малых молекул для виртуального скрининга ([github.com/vsheg/moll](https://github.com/vsheg/moll)). Код написан на языке Python, поддерживаются ускорение на графических (GPU) и многоядерных процессорах. Алгоритм превосходит аналоги по скорости работы и по качеству итогового набора. С его применением из базы данных ZINC20 (700 млн соединений) сконструирована диверсифицированная библиотека малых молекул на одном компьютере за 18 ч.

С набором конформаций фермента в программе AutoDock-GPU проведён виртуальный скрининг по выбранному подмножеству ZINC20, идентифицированы карманы и аминокислотные остатки, определяющие связывание. Соединения с рассчитанной энергией связывания меньше  $-8$  ккал/моль отобраны для дальнейшего исследования.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Некоммерческого Фонда развития науки и образования «Интеллект»*

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова*





## Разработка новых раздельных типов сенсоров с использованием Дароху1 для диагностики патогенных бактерий

Щекутьева Е.О.<sup>1</sup>, Потуданская М.О.<sup>1</sup>, Бобков Г.А.<sup>2,3</sup>, Рубель М.С.<sup>2</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>НИУ ИТМО, факультет биотехнологий, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>НИУ ИТМО, химико-биологический кластер, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт Общей Генетики им. Н. И. Вавилова РАН, Москва, Россия

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

Согласно распоряжению Правительства РФ от 26 ноября 2019 г. № 2798-р об утверждении стратегии развития рыбохозяйственного комплекса РФ на период до 2030 г., ожидается значительный рост и развитие индустрии рыбоводства в России, особенно развитие разведения лососевых рыб. Для рыбоводческих хозяйств крайне важно следовать положительным тенденциям развития, обеспечивая надлежащее качество рыбной продукции. Однако аквакультурные комплексы сталкиваются с проблемой инфекционных заболеваний, которые могут привести к серьезным экономическим убыткам, включая закрытие предприятий. Для выявления инфекционных заболеваний, вызванных патогенными бактериями, в настоящее время используется культуральный метод, который требует длительного времени ожидания для получения результата, специализированных лабораторий и квалифицированного персонала. Альтернатива культурального метода — полимеразная цепная реакция (ПЦР), которая является более современным методом, но он может быть дорогим и недоступным для малых предприятий.

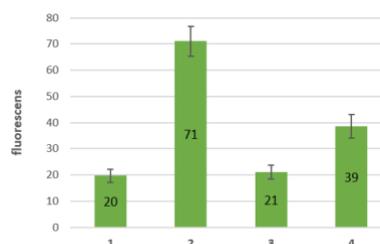
В данной научно-исследовательской работе предлагается разработать быстрый и не дорогой метод диагностики, который позволит выявлять патогенные бактерии в малых концентрациях на ранних стадиях инфекции. Для достижения поставленной цели было выбрано три наиболее распространенных патогена лососевых рыб (*Aeromonas salmonicida*, *Aeromonas hydrophilica* и *Pseudomonas fluorescens*). Данный метод будет включать в себя этапы выделения ДНК, изотермической амплификации целевого участка гена и детекции с использованием специфичных ДНК-сенсоров на основе раздельного ДНК аптаметра, связывающего флуоресцирующий субстрат (Дароху1)[2].

На текущем этапе исследования получены положительные результаты работы сенсора для *Aeromonas hydrophilica* на синтетическом вирулентном гене, кодирующего токсин аэролизин (*aerA*).

График 1.

Результаты работы сенсора на синтетическом гене *aerA*.

- 1 — отрицательный контроль;
- 2 — положительный контроль;
- 3 — сенсор без аналита;
- 4 — сенсор с аналитом.



Далее планируется провести эксперименты на продуктах изотермической амплификации, а также проверить на ДНК, выделенной из культуры клеток, без предварительной амплификации.

Авторы исследования благодарны Министерству образования и науки Российской Федерации № FSER-2022-0009.

### Литература

1. Распоряжение Правительства РФ от 26 ноября 2019 г. № 2798-р об утверждении стратегии развития рыбохозяйственного комплекса РФ на период до 2030 г. и плана мероприятий по ее реализации. URL: <http://government.ru/docs/38448/> (дата посещения: 12.02.2024).
2. Kikuchi N, Reed A, Gerasimova YV, Kolpashchikov DM. Split Dapoxyl Aptamer for Sequence-Selective Analysis of Nucleic Acid Sequence Based Amplification Amplicons // Anal Chem. 2019 Vol. 91(4) P. 2667-2671



**Анализ антиоксидантных свойств гидролатов из хвои пихты сибирской****Юферева Д.А.**

Студент, 3 курс бакалавриата  
Вятский государственный университет,  
факультет химии и экологии, Киров, Россия  
E-mail: [yufereva.anna.k@list.ru](mailto:yufereva.anna.k@list.ru)

Известно, что приготовленные из лекарственного сырья жидкие экстракты содержат антиоксиданты, в том числе полифенолы, каротиноиды и витамины, обладающие широким спектром действия [1]. В настоящее время особую популярность приобретают водно-паровые экстракты – гидролаты; они имеют сложный химический состав биологически активных компонентов, включая антиоксиданты [2]. Цель работы: получение гидролата на основе хвои пихты и определение суммарного содержания антиоксидантов (ССА) и фенольных соединений (СФС).

Хвоя пихты была собрана в сентябре 2023 г. (п. Вичевщина, Куменский район Кировской области). Из усредненной пробы для получения гидролата взяли 100 г предварительно измельченной хвои и 200 мл дистиллированной воды. Методом перегонки с водяным паром в течение 2 ч получили 250 мл гидролата. Определение ССА проводили методом перманганатного титрования [3] (стандарт – спиртовой раствор кверцетина), а оценку СФС – спектрофотометрией с использованием реактива Фолина-Чокальтеу [4]. рН оценивали с помощью рН-метра «Эксперт-рН». Для сравнения взят промышленный аналог – пихтовый гидролат («Нвоуа», Россия). Статистическую обработку проводили с помощью пакета программ MS Excel. Достоверность различий ( $p < 0,05$ ) оценивали с помощью t-критерия Стьюдента.

Результаты исследований показали, что для полученного и коммерческого гидролатов  $pH = 4,81 \pm 0,02$ , что согласуется с данными литературы [2, 5] и соответствует рН кожи [6]. В полученном гидролате ССА в 5 раз ( $194,7 \pm 9,7$  мг/мл против  $36,0 \pm 1,8$  мг/мл), а СФС в 3,5 раза ( $46,5 \pm 11,6$  мг/мл против  $12,5 \pm 3,2$  мг/мл) больше, чем в коммерческом аналоге (различия между группами достоверны). В условиях усиления негативного воздействия окружающей среды эндогенные антиоксиданты кожи не способны предотвратить окислительный стресс, а топическое использование экзогенных антиоксидантов, в т.ч. в составе косметических средств, является мерой профилактики кожных заболеваний [7].

**Литература**

1. Natural Antioxidants in Foods and Medicinal Plants: Extraction, Assessment and Resources / D.P. Xu, Y. Li, X. Meng et al. // Int J Mol Sci. 2017. V. 18. No. 1. Art. No. 96.
2. Буркова В.Н., Сергун В.П., Иванов А.А. Химический состав и фармакологическая активность водного экстракта пихты сибирской (*Abies sibirica* L.) // Химия растительного сырья. 2022. № 2. С. 19–34. DOI: 10.14258/jcprm.20220210469
3. Способ определения антиокислительной активности: пат. 2170930 С1 Рос. Федерация № 2000111126/14 / Т.В. Максимова [и др.]; заявл. 05.05.2000; опубл. 20.07.2001. 6 с.
4. Денисенко Т.А., Вишник А.Б., Цыганок Л.П. Спектрофотометрическое определение суммы фенольных соединений в растительных объектах с использованием хлорида алюминия, 18-молибдодифосфата и реактива Фолина-Чокальтеу // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 4. С. 373–380. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.4.012
5. Jakubczyk K., Tuchowska A., Janda-Milczarek K. Plant hydrolates – Antioxidant properties, chemical composition and potential applications // Biomed Pharmacother. 2021. V. 142. № 112033. DOI: 10.1016/j.biopha.2021.
6. Ali S.M., Yosipovitch G. Skin pH: From Basic Science to Basic Skin Care // Acta Derm Venereol. 2013. V. 93. № 3. P. 261–267.
7. Костюк В.А. Роль эндогенных и экзогенных антиоксидантов в защите кожи от негативного воздействия экспозома // Вестник Полесского государственного университета. Серия природоведческих наук. № 2. С. 3–12.





**Конъюгаты сывороточного альбумина с производными  $\beta$ -циклодекстрина в качестве новой лекарственной формы препаратов фторхинолонового ряда**  
**Якупова Л.Р., Копнова Т.Ю., Копнов А.Ю., Скуреедина А.А., Кудряшова Е.В.**

*Студент, 6 курс специалитета*

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

*E-mail: Yakupova.Linara@mail.ru*

Широко используемые на сегодняшний день антибактериальные препараты, в частности левофлоксацин (ЛВ), не лишены недостатков, таких как ограниченное время циркуляции в системном кровотоке, недостаточная растворимость и биодоступность, и высокая токсичность. В связи с этим необходима разработка систем доставки, позволяющих повысить эффективность медикаментозного действия. Перспективными носителями, зарекомендовавшими себя в медицинской практике, являются  $\beta$ -циклодекстрины (ЦД) [1], которые способны улучшать характеристики лекарственных молекул за счет формирования нековалентных комплексов по механизму «гость — хозяин». Наибольшее применение имеет замещенный ЦД — гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрин (ГПЦД), который отличается лучшей растворимостью и наличием большого числа функциональных групп. Кроме того, в данной работе был использован полимер на основе ГПЦД, сшитый янтарным ангидридом. Для разработки высокоэффективных носителей, отвечающих требованиям современной фармацевтики, были получены конъюгаты производных ЦД с человеческим сывороточным альбумином (ЧСА). ЧСА — основной белок плазмы крови человека, который выполняет ряд важных функций в организме, среди которых поддержание осмотического давления, буферизация pH и транспорт различных веществ. ЧСА играет ключевую роль в биораспределении и формировании фармакокинетического профиля лекарственных молекул, что делает его перспективным компонентом для разработки систем доставки [2].

В настоящем исследовании было получено три типа конъюгатов с ЧСА. Во-первых, к ЧСА были пришиты мономерная или полимерная формы ГПЦД с использованием в качестве активатора гидроксильной группы карбонилдиимидазола. Во-вторых, были получены ковалентные комплексы ЛВ с ЧСА с использованием реактива Вудворда для активации. Структуры полученных комплексов были исследованы методом КД-спектроскопии и ИК-спектроскопии Фурье. Обнаружено, что при формировании конъюгатов первого типа образуются уретановые связи между остатками Lys в молекуле ЧСА и гидроксильными группами ГПЦД (или во втором случае полимера ГПЦД). При получении конъюгата ЛВ-ЧСА образуются новые амидные связи между остатками Lys белка и карбоксильной группой ЛВ, которые дают вклад в интенсивность полос Амид I и Амид II ЧСА в области  $1600 — 1700 \text{ см}^{-1}$  и  $1500 — 1600 \text{ см}^{-1}$ , что можно наблюдать в ИК-спектре. Определено изменение во вторичной структуре ЧСА, входящего в состав конъюгатов, по сравнению со свободным белком: содержание  $\alpha$ -спиралей уменьшилось на 8%, а содержание  $\beta$ -листов не изменилось, что указывает на отсутствие процессов агрегации. Данные инновационные разработки систем доставки имеют большие перспективы, прежде всего благодаря их биосовместимости и способности к длительной циркуляции в кровотоке.

*Работа выполнена с использованием оборудования (ИК-Микроскоп Микран 3, NTEGRA II и КД-спектрометр) по программе развития МГУ.*

#### **Литература**

1. Fanali G., Di Masi A., Trezza V. Human serum albumin: From bench to bedside// Molecular Aspects of Medicine. 2012 Vol. 33 P. 209-290.
2. Davis ME, Brewster ME. Cyclodextrin-based pharmaceuticals: Past, present and future // Nat. Rev. Drug Discov., 2004, 3(12), 1023–1035.





## Полиметилсилсесквиоксанные гидрогели – перспективные носители для витамина В<sub>12</sub>

*Ялама Д.Е.<sup>1</sup>, Орлова П.Д.<sup>2</sup>, Скурдина А.А.<sup>1</sup>, Ле-Дейген И.М.<sup>1</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 фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

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

На сегодняшний день одной из существенных проблем здравоохранения является дефицит витамина В<sub>12</sub>, в том числе – у вегетарианцев. Суточная норма этого витамина для взрослого человека составляет 3 – 6 мкг. Данный витамин не вырабатывается организмом и может быть получен лишь с приёмом пищи, однако в достаточных количествах он содержится лишь в пище животного происхождения. Также он используется для лечения различных видов анемий, тиреотоксикоза, поддержания стабильного состояния пациентов, перенёвших удаление желудка или кишечника.

Витамин В<sub>12</sub> относится к семейству кобаламинов — прочных и стабильных комплексных соединений кобальта(III), связанного в корриновое кольцо, соединённое с диметилбензимидазолом (рибонуклеотидом) при помощи аминокпропанола. Ввиду простоты получения путём бактериальной ферментации, наиболее распространённой коммерческой формой витамина является цианокобаламин, в котором присутствует ковалентно связанная с ионом Со(III) цианогруппа.

Перспективным представляется подход к разработке пищевых добавок витамина В<sub>12</sub> на основе полиметилсилсесквиоксанных гидрогелей (ПМССО) — модифицированных кремнийорганических полимеров — нашедших широкое применение в качестве носителей для пищевых добавок, кишечных сорбентов, компонентов косметических средств и т.д. Существенным преимуществом является их большая площадь удельной поверхности, температурная устойчивость и химическая стабильность, а также отсутствие цвета, запаха и вкуса. Ярким примером успешного использования подобных веществ служит «Энтеросгель» — гидрогель метилкремниевой кислоты, использующийся как сорбент при желудочно-кишечных инфекциях. За счет сорбции В<sub>12</sub> на полиметилсилсесквиоксане, удовлетворяющем всем вышеупомянутым критериям, можно сконструировать биосовместимую систему доставки для перорального введения.

Целью настоящей работы является исследование возможности использования ПМССО гидрогелей для создания пероральной формуляции витамина В<sub>12</sub>.

Методом УФ-спектроскопии в видимом диапазоне получена калибровочная зависимость оптического поглощения раствора В<sub>12</sub> в физиологическом растворе для диапазона концентраций  $3.69 \cdot 10^{-7}$  М –  $2.00 \cdot 10^{-5}$  М, по результатам которой рассчитаны значения  $S_{\min} = 3.10 \cdot 10^{-7}$  М,  $S_{\lim} = 1.00 \cdot 10^{-6}$  М, а также чувствительность метода  $S = 27925$ . Таким образом, данный метод очень удобен для качественного и количественного обнаружения В<sub>12</sub>, обусловленного его высокой удельной оптической плотностью.

Установлены оптимальные условия сорбции витамина на ПМССО-гидрогелевую матрицу в нейтральной среде при постоянном перемешивании. В результате эксперимента обнаружено, что сорбционное равновесие достигается уже через 30 минут, а также рассчитана сорбционная ёмкость ПМССО-гидрогеля, равная 0,65 мг/г.

Включение цианокобаламина в ПМССО позволяет добиться профиля замедленного высвобождения в средах, имитирующих желудочно-кишечный тракт человека.

Выполненные исследования указывают на перспективность использования ПМССО-гидрогелей в качестве носителя В<sub>12</sub> для медицинского применения.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам ИСПМ РАН Музафарову А.М., Калининой А.А. и Мешкову И.Б. за предоставленные ПМССО-гидрогели.*





## ПОДСЕКЦИЯ

# ЭЛЕКТРОХИМИЯ, ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, СПИНОВАЯ ХИМИЯ

**Рассматривает экспериментальные и теоретические работы по следующим направлениям:**

- кинетика и механизм процессов с участием ионов и радикалов в конденсированных средах и на межфазных границах,
- спектроскопия и динамика интермедиатов таких процессов,
- строение реакционных слоев,
- 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)*

Цирлина Галина Александровна, *д.х.н.*

Дрожжин Олег Андреевич, *к.х.н.*

Загребин Павел Александрович, *к.х.н.*

Напольский Кирилл Сергеевич, *к.х.н.*

Ширяева Екатерина Сергеевна, *к.х.н.*



**Электроосаждение высокоэнергетических композиционных покрытий Al-Ni***Адилова С.С.<sup>1,2</sup>, Дровосеков А.Б.<sup>1</sup>, Поляков Н.А.<sup>1,2</sup>, Малкин А.И.<sup>1</sup>**Аспирант, 3 год обучения**<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия**<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
E-mail: [sabina.adilova3@yandex.ru](mailto:sabina.adilova3@yandex.ru)*

Исследована возможность электрохимического формирования высокоэнергетических композиционных покрытий Al-Ni из суспензии алюминия в электролите на основе глубокого эвтектического растворителя.

СВС-композиции Al-Ni перспективны, как высокоэнергетические материалы, и находят использование, например, при изготовлении малогазовых пиротехнических составов. Однако применение известных методов формирования (магнетронное напыление, многократная прокатка пакета чередующихся фольг алюминия и никеля на металлических подложках, др.) сталкивается с принципиальными трудностями. Наиболее простым и технологичным методом формирования композиционных покрытий представляется электрохимическое соосаждение компонентов. Электрохимическое осаждение композиционных покрытий Al-Ni можно было бы осуществлять из суспензий алюминия в широко применяемых водных растворах никелирования, но этому препятствует высокая скорость окисления алюминия в водных электролитах.

В настоящей работе предложены электролиты никелирования на основе глубоких эвтектических растворителей (deep eutectic solvents, DES). Преимуществом их является низкая концентрация воды. Кроме того, в таких электролитах крайне низка концентрация растворенного кислорода, являющегося окислителем металлического алюминия. Перспективы применения электролитов на основе DES для формирования композиционных покрытий Al-Ni очевидны и обусловлены возможностью радикального снижения скорости окисления алюминиевой компоненты.

Поверхность никеля при осаждении в отсутствие алюминия в электролите (рис. 1 а) выглядит гладкой. Покрытие Al-Ni также характеризуется сглаженным микрорельефом. За исключением участков, содержащих частицы алюминия на поверхности (рис. 1 б).

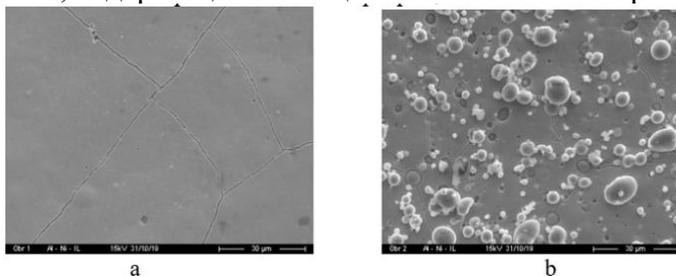


Рис. 1 – Фотографии поверхности покрытий никелем (а) и Al-Ni (б), полученного из электролита с содержанием АСД-4 40 г/л. Увеличение снимков  $\times 1000$

С увеличением содержания в электролите алюминиевого порошка его содержание в покрытиях возрастает, достигая максимальных значений при содержании АСД-4 30 и 40 г/л. Судя по низкому содержанию кислорода в покрытиях Al-Ni, алюминий входит в состав покрытий преимущественно в металлическом состоянии.

Поскольку основной проблемой формирования покрытий Al-Ni из водных электролитов является окисление порошка алюминия в растворе, необходимо было оценить стабильность порошка АСД-4 при длительной выдержке в электролите на основе DES с высоким содержанием АСД-4 (40 г/л). Установлено, что после выдержки такого электролита в течение 50 суток при комнатной температуре покрытия Al-Ni осаждаются с таким же содержанием кислорода, как и из свежеприготовленного электролита, т.е. устойчивость частиц алюминия к окислению в электролите на основе DES достаточно высока.



## Исследование спектров импеданса электрохимического литирования алюминия

Алпатов С.С., Семенихин О.А.

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

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

Электрохимическое литирование алюминия имеет большое практическое значение, поскольку полученный таким образом материал может быть использован в качестве анода для работы литий-ионных аккумуляторов.

Металлический алюминий может химически или электрохимически реагировать с литием с образованием сначала твёрдого раствора  $\alpha$ -LiAl, а затем с образованием интерметаллического соединения  $\beta$ -LiAl. Твёрдый раствор имеет ту же кристаллическую структуру, что и алюминий, а  $\beta$ -LiAl имеет объёмно-центрированную решётку типа фазы Цинтля. Соответственно переход из  $\alpha$  фазы в  $\beta$  фазу характеризуется значительной структурной перестройкой. При этом вначале образуется  $\alpha$ -LiAl, а затем в результате гомогенного перехода из твёрдого раствора образуется  $\beta$ -LiAl (рис. 1).

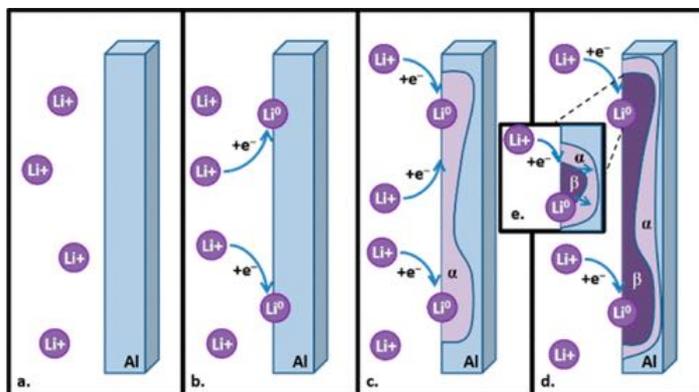


Рис. 1. Схема процесса диффузии ионов Li с образованием  $\alpha$ -LiAl и  $\beta$ -LiAl [1].

При измерениях электрохимического импеданса процесс диффузии с одновременной гомогенной химической реакцией соответствует так называемому импедансу Герिशера, который может быть охарактеризован следующими уравнением [2]:

$$Z = \frac{Z_0}{\sqrt{k + i\omega}} \quad (1)$$

где  $k$  - эффективная константа скорости гомогенной химической реакции.

Из импеданса Герिशера можно определить константу скорости гомогенной реакции и концентрацию диффундирующих ионов, если известен коэффициент диффузии. При проведении данной обработки измерений спектров электрохимического импеданса было показано, что в эквивалентной схеме есть элемент Герिशера.

В данной работе проведены измерения спектров импеданса процесса литирования и получены значения концентрации ионов лития и константы скорости образования  $\beta$  фазы из твёрдого раствора  $\alpha$ -LiAl в различных условиях.

### Литература

1. Liu D.X., Co A.C. Revealing chemical processes involved in electrochemical (de)lithiation of Al with in situ neutron depth profiling and X-ray diffraction // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138. P. 231-238.
2. Boukamp B.A., Bouwmeester H.J.M. Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics // Solid State Ionics. 2003. Vol. 157. P. 29– 33.



**Создание активных слоев биосенсоров глюкозы  
с ферроценом в качестве медиатора  
Афанасьева П.С., Золотухина Е.В.**

*Студент, 4 курс*

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской  
химии РАН, Черноголовка, Россия  
E-mail: [afanasyeva.p@icloud.com](mailto:afanasyeva.p@icloud.com)*

Коммерчески выпускаемые в мире биосенсоры уровня глюкозы в крови в большей степени представлены инвазивными вариантами однократного действия, основанными на определении уровня глюкозы в капиллярной крови. Работа таких сенсоров основана на принципе медиаторного биоэлектрокатализа, при котором сопряжение биохимической реакции фермента (глюкозооксидаза) с анализируемым субстратом (глюкоза) и электродной реакции осуществляется путем добавления в активный слой соединения-медиатора. В коммерческом исполнении в однократных сенсорах глюкозы представлен феррицианид калия в качестве медиатора, реже медиаторы хинного типа и ферроцен. Использование ферроцена привлекательно с точки зрения его инертности к остальным компонентам активного слоя, тогда как феррицианид калия, как показали исследования нашей группы, оказывается нестабилен [1], однако из-за его низкой растворимости время отклика таких сенсоров может достигать десятка секунд. В данной работе нами были подобраны составы активных слоев на основе ферроцена, которые позволяют определить концентрацию глюкозы в модельных растворах уже на 3-5 с.

Использование ферроцена в качестве редокс-медиатора в составе активного слоя для сенсоров однократного действия является перспективным для дальнейшего изучения, поскольку получается близкая к линейной зависимость на характерном времени считывания отклика (3 и 5 с). При этом добавка сажи (Vulcan XC72) в активный слой позволяет увеличить площадь электрода за счет улучшения токопроводящего контакта с ферроценом в составе геля. Варьированием концентраций ферроцена и глюкозооксидазы удалось получить два состава с градуировочной зависимостью близкой к линейной, монотонно нарастающей с увеличением концентрации глюкозы.

Одной из важных характеристик подобных активных слоев является сохраняемость их свойств в процессе хранения (без эксплуатации). Для оценки сохраняемости активности используют режим стресс-тестирования, в котором тест-полоски хранят при повышенной температуре, 40-45 °С, периодически проводя тестирование амперометрического сигнала, и сравнивают его с калибровочной зависимостью. Испытания разработанных активных слоев с ферроценом в режиме стресс-тестирования показали, что токовые отклики на низких концентрациях глюкозы (2-5 мМ) имеют хорошую сохраняемость (в пределах погрешности) в течение 8 недель хранения при температуре 40 °С, а деградация сигнала происходит на высоких концентрациях (30 мМ) и связана с деградацией активности фермента, стабилизации которой можно добиться введением в состав активного слоя сшивающего агента и стабилизирующих добавок.

*Выражаю благодарность своему научному руководителю г.н.с. д.х.н  
Золотухиной Е.В. за ценные советы и рекомендации при планировании исследования.*

**Литература**

1. Zolotukhina E.V., Gerasimova E.V., Sorokin V.V., Levchenko M.G., Freiman A.S., Silina Y.E.. The Impact of the Functional Layer Composition of Glucose Test-Strips on the Stability of Electrochemical Response // Chemosensors. 2022. Vol. 10(8). P. 298.





**Квадратно-волновая вольтамперометрия электродных реакций с участием  
гексацианоферратов железа и никеля**

**Борисов Д.Е., Андреев Е.А.**

*Студент, 5 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)*

Одним из самых передовых вольтамперометрических методов является метод квадратно-волновой вольтамперометрии. Он имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами. К ним можно отнести более высокую чувствительность, а также более короткое время проведения анализа [1]. Квадратно-волновую вольтамперометрию можно использовать для изучения электродной кинетики [2,3].

В рамках работы проведено исследование реакций с участием нерастворимых гексацианоферратов железа (берлинская лазурь) и никеля при различных частотах. С помощью математического моделирования условий проведения исследования в рамках квадратно-волновой вольтамперометрии проведён расчёт констант скоростей электродных реакций [4].

Расчитанные с помощью математического моделирования константы в рамках метода квадратно-волновой вольтамперометрии были сопоставлены с константами, полученными с помощью метода циклической вольтамперометрии [5] и метода спектроскопии импеданса. Доверительный интервал для значений констант в квадратно-волновой вольтамперометрии в сравнении упомянутыми ранее электрохимическими методами демонстрирует более высокую воспроизводимость результатов [4]. Также метод позволяет проводить определение констант электродных реакций с меньшим временем обработки данных по сравнению с методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии импеданса.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-13-00049)*

**Литература**

1. Mirceski V. et al. Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress // *Electroanalysis*. 2013. Vol. 25, № 11. P. 2411–2422.
2. 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.
3. Mirceski V. et al. Differential Square-Wave Voltammetry // *Anal Chem*. 2019. Vol. 91, № 23. P. 14904–14910.
4. Andreev E.A., Borisov D.E., Karyakin A.A. Square-wave voltammetric evaluation of electrochemical constants: Comparative study with other techniques // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2024. Vol. 957. P. 118–134.
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.





**Влияние примесного содержания воды в электролите на основе диметилсульфоксида на разряд Mg-O<sub>2</sub> аккумулятора**

**Голубев М.В.<sup>1,2</sup> Захарченко Т.К.<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>*ФИЦ химической физики имени Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [mikhail.golubev@chemistry.msu.ru](mailto:mikhail.golubev@chemistry.msu.ru)*

Среди электрохимических систем, рассматриваемых в качестве альтернативы литий-ионным накопителям энергии, исследовательский интерес представляют перезаряжаемые Mg-O<sub>2</sub> аккумуляторы с апротонным электролитом, поскольку обладают более высокой теоретической плотностью энергии (Вт·ч/л), чем у Li-O<sub>2</sub> аккумулятора [1].

Кроме того, магний – один из наиболее распространенных элементов на Земле. Емкость и циклируемость Mg-O<sub>2</sub> аккумуляторов ограничивается тем, что в процессе разряда на положительном электроде происходит образование нерастворимых продуктов – оксосоединений магния, являющихся электрическими изоляторами. Кроме того, возможны побочные процессы с участием продуктов и интермедиатов реакции восстановления кислорода. Из исследований в области Li-O<sub>2</sub> аккумуляторов известно, что повышение примесного содержания воды в электролите приводит к увеличению емкости в результате изменения морфологии продуктов разряда, а также к подавлению побочных процессов разложения электролита [2]. Механизм реакции восстановления кислорода в Mg-O<sub>2</sub> аккумуляторе не отличается от Li-O<sub>2</sub> аккумулятора [3], из чего следует, что влияние содержания воды в электролите на разряд Mg-O<sub>2</sub> аккумулятора может иметь аналогичный характер. Однако, такой эффект для металл-кислородных аккумуляторов с щелочноземельными металлами до сих пор не был изучен.

В настоящей работе было продемонстрировано, что для ячейки Mg-O<sub>2</sub> без разделенного катодного и анодного пространства примесь воды в электролите на основе диметилсульфоксида (ДМСО) не оказывает влияние на разрядную емкость в пределах точности экспериментов и определяется другими неконтролируемыми факторами, не в последнюю очередь связанными с пассивацией поверхности положительного электрода. При высоком содержании примеси воды (8000, 15000 м.д.) удалось наблюдать уменьшение разрядного напряжения Mg-O<sub>2</sub> ячейки вследствие пассивации магниевых анодов, а также изменение морфологии продуктов за счёт образования Mg(OH)<sub>2</sub>. При помощи циклической вольтамперометрии было установлено, что добавление воды в электролит не оказывает существенного влияния на электрохимические стадии реакции восстановления кислорода в присутствии ионов магния в ДМСО. Согласно данным ИК-Фурье спектроскопии и РСМА продукты разряда содержат значительное количество продуктов разложения электролита, при этом из результатов химического анализа следует, что содержание пероксида магния в продуктах разряда незначительно, но вместе с этим выход по току магниесодержащих соединений составляет практически 100%. Эти наблюдения могут быть объяснены возможной быстрой реакцией между продуктами и/или интермедиатами реакции восстановления кислорода с компонентами электролита.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-23-20089.*

### **Литература**

1. Weinrich H. et al. Silicon and iron as resource-efficient anode materials for ambient-temperature metal-air batteries: a review // *Materials*. 2019. Vol. 12. №. 13. P. 2134.
2. Dai A. et al. Fundamental Understanding of Water-Induced Mechanisms in Li-O<sub>2</sub> Batteries: Recent Developments and Perspectives // *Advanced Materials*. 2019. Vol. 31. №. 31. P. 1805602.
3. Zakharchenko T.K. et al. On the Role of Electrolyte in Aprotic Mg-O<sub>2</sub> Battery Performance // *Electrochimica Acta*. 2023. Vol. 463. P. 142816.



**Влияние извилистости пористых композитных электродов на электрохимические свойства катодного материала  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  при пониженных температурах****Дьяконов А. К.,<sup>1</sup> Захаркин М.В.,<sup>1</sup> Никитина В.А.<sup>2</sup>***Студент, 5 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)*

Коэффициент полезного действия современных литий и натрий-ионных аккумуляторов близок к 100%, что обуславливает разнообразие применений металл-ионных аккумуляторов (МИА) в технике. Одной из наиболее актуальных задач является разработка МИА, сохраняющих высокую объемную плотность энергии в любых климатических условиях, в том числе при низких температурах. Однако, кинетические ограничения на уровне частиц электродного материала и пористого композитного электрода ведут к потерям энергоёмкости. К явлениям, возникающим на уровне электродного композита, относят низкую электронную проводимость композитного электрода и концентрационную поляризацию в порах [1]. Диффузионные ограничения, приводящие к поляризации композитных электродов, вызваны увеличением длины пути иона в порах композита в сравнении таковой в объеме жидкости, т.е. извилистостью пор.

В настоящей работе проведено исследование влияния извилистости пор электродного композита на поляризационные эффекты, наблюдающиеся для электродов различной архитектуры при пониженных температурах. В качестве объекта исследования был выбран катодный материал  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , (NVP) [2]. Этот материал демонстрирует относительно высокую теоретическую ёмкость 118 мАч/г, соответствующую деинтеркаляции двух ионов натрия на формульную единицу. Разработана методика создания электродов с загрузкой 20 мг/см<sup>2</sup> с направленными перпендикулярно к поверхности электрода порами, основанная на упорядочении частиц электродного материала в магнитном поле. С помощью анализа спектров электрохимического импеданса, зарегистрированных в симметричных ячейках [3], получены зависимости извилистости композитных электродов со случайным и предпочтительным направлением пор от температуры. Также при помощи метода электрохимического импеданса оценена электронная проводимость электродов обоих типов. На основании полученных данных сделан вывод о вкладе ограничений, вызванных высокой извилистостью пор композитных электродов, на снижение энергоёмкости электродов  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , при пониженных температурах.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (Грант № 23-13-00071).*

**Литература**

1. Named H., Henderick L., Choobar B. G., D'Haen J., Detavernier C., Hardy A., Safari M. A limitation map of performance for porous electrodes in lithium-ion batteries // iScience. The Author(s), 2021. Vol. 24, № 12. P. 103496.
2. 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. 2023. Vol. 317, P. 123669.
3. Wang W., Juarez-Robles D., Mukherjee P.P. Electroanalytical Quantification of Electrolyte Transport Resistance in Porous Electrodes // J. Electrochem. Soc. 2020. Vol. 167, № 8. P. 080510.



## Создание и моделирование макета системы электролитно-плазменной очистки водных ресурсов от органических поллютантов

*Иванов В.Р., Тихонова А.А., Рябков Е.Д.*

*Студент, 4 курс 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)*

В настоящий момент существует огромный спектр исследований и технологий в области очистки водной среды. Однако большинство существующих методов неспособны без усложнения систем очистки справляться с ядовитыми загрязнителями, производимыми бытовыми и промышленными предприятиями [1].

В ходе работы был создан макет системы очистки водных ресурсов электролитно-плазменным методом (Рис. 1).



Рис. 1. Модуль системы очистки водных ресурсов электролитно-плазменным методом.

По результатам испытаний на макете была получена симуляция процесса с использованием программного обеспечения Aspen HYSYS и рассчитаны материальные потоки (Таблица 1).

Таблица 1. Материальный баланс

Компоненты		Вход		Выход			
Название	Молярная масса, кг/моль	Молярная доля	Скорость кг/ч	Молярная доля (жидк.)	Скорость (жидк.) кг/ч	Молярная доля (газ.)	Скорость (газ.) кг/ч
Вода	0.018	0.985	0.475	0.9996	0.4318272	0.0536	0.064641
Этиленгликоль	0.062	0.015	0.025	0.0004	0.0005952	0	0
Углекислый газ	0.044	0	0	0	0	0.0116	0.034196
Водород	0.002	0	0	0	0	0.0203	0.002720
Кислород	0.032	1	2	0	0	0.9145	1.960688
Итого:		-	2.5	-	0.4324224	-	2.062246
							2.494669
Невязка, кг	0.005331						
Невязка, доля	0.0021324						

В ходе симуляции был получен материальный баланс, который ляжет в основу пилотной системы очистки воды, в том числе нагрузки на насосы, трубопроводы, а также обратноосмотический модуль.

### Литература

1. Crini G., Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment //Environmental Chemistry Letters. 2019. Vol. 17. P. 145-155.



## Влияние катионного состава электролита на свойства и протекание электрохимической реакции в Zn//MnO<sub>2</sub> аккумуляторах

Каменский М.А.

Аспирант, 4 год обучения

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [kamenskiim689@gmail.com](mailto:kamenskiim689@gmail.com)

Альтернативные источники энергии, в особенности пост-литиевые системы хранения и запасаения энергии, в настоящее время крайне активно развиваются ввиду большей степени безопасности, наличием более доступного сырья и, как следствие, дешевизной. Водные цинк-ионные аккумуляторы (ЦИА) с катодами на основе соединений марганца (в первую очередь, MnO<sub>2</sub>) представляют особый интерес ввиду высокого потенциала окисления среди других катодных материалов ЦИА, низкой стоимости и простоты синтеза. Однако одним из основных недостатков данных типов материалов является недосказанность и высокая степень дискуссионности механизма протекающей на катоде электрохимической реакции, вызванная рядом факторов: участием различных присутствующих в растворе катионов и анионов вследствие присутствия трех типов катионов в растворе (Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>), формированием поверхностных осадков на катоде, нестабильностью величины pH приэлектродного слоя в ходе циклирования ячейки.

Среди различных версий механизма электрохимической реакции наиболее часто встречается концепция со-интеркаляции двух типов ионов: Zn<sup>2+</sup> и H<sup>+</sup> – в решетку катодного материала [1], однако установить однозначно внедрение катиона H<sup>+</sup> в катод не представляется возможным. Создание гибридного аккумулятора, в котором было бы реализовано и доказано внедрение только одного сорта ионов, послужило бы надежным доказательством интеркаляции ионов водорода.

В данной работе было проанализировано влияние состава электролита на то, как протекает электрохимическая реакция в катодных материалах на основе MnO<sub>2</sub> различной морфологии. Как было показано ранее, исходный тип кристаллической решетки оказывает слабое влияние на механизм реакции после первого цикла, поэтому вне зависимости от исследуемой модификации путь реакции остается неизменным и определяется именно составом раствора электролита [2].

Методами циклической вольтамперометрии и электрохимической кварцевой микрогравиметрии были изучены катодные материалы на основе MnO<sub>2</sub> в растворах на основе ZnSO<sub>4</sub> с добавлением соли марганца (MnSO<sub>4</sub>) и щелочного металла (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Были изучены зависимости изменения токового отклика и удельной емкости в случае бинарных и тройных растворов электролитов, рассмотрены в деталях электрохимические процессы, протекающие в ходе разряда таких систем, то есть реакции, сопровождающие процессы интеркаляции. На основании измеренных *in operando* изменений массы электродов и прошедшего заряда оценены молекулярные массы переносчиков заряда в системе и установлено, что вне зависимости от состава раствора протекает интеркаляция одновалентного иона, наблюдаемая в присутствии соли натрия в растворе электролита.

Исследования структуры материалов были выполнены при поддержке ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

### Литература

1. Sun W. et al. Zn/MnO<sub>2</sub> Battery Chemistry with H<sup>+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Coinsertion // J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139, № 29. P. 9775–9778.
2. Siamionau U. et al. Rechargeable zinc-ion batteries with manganese dioxide cathode: How critical is choice of manganese dioxide polymorphs in aqueous solutions? // J. Power Sources, 2022. Vol. 523. P. 231023.





## Влияние Fe в щелочных растворах на фотоэлектрохимическую активность электроосажденных пленок гематита

Карлащук В.С.<sup>1</sup>, Синицын П.А.<sup>2</sup>, Левин Э.Е.<sup>1,3</sup>, Никитина В.А.<sup>2,1</sup>

Студент, 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

<sup>3</sup>Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

E-mail: [vladimir.karlashchuk@chemistry.msu.ru](mailto:vladimir.karlashchuk@chemistry.msu.ru)

Фотоэлектрохимическое разложение воды – один из перспективных методов получения «зеленого» водорода. Одним из самых хорошо изученных материалов фотоанодов является гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : он характеризуется высокой распространенностью, подходящей шириной запрещенной зоны и высокой стабильностью в щелочных растворах в условиях фотоэлектрохимической реакции, однако эффективность фотоанодов на основе гематита достаточно низка. На поверхность гематита часто наносят сокаталлизаторы [1], такие как аморфные слои оксигидроксидов никеля/железа, чтобы повысить активность за счет электрокатализа выделения кислорода. Чаще всего, сокаталлизаторы увеличивают фотоэлектрохимическую активность фотоанодов. Однако, причины увеличения активности пока не ясны: роль сокаталлизатора может состоять как в ускорении межфазного переноса заряда, так и в пассивации поверхности и подавлении рекомбинации носителей. Недавние исследования показали, что роль слоев оксигидроксида в изменении фотоэлектрохимической активности может варьироваться в зависимости от различных факторов, как то: морфология пленки, толщина слоя сокаталлизатора и состав электролита [1, 2].

В настоящей работе был проведен анализ влияния слоев  $\text{NiOOH}$  и  $(\text{Ni,Fe})\text{OOH}$  на фотоэлектрохимическую активность электроосажденных наноструктурированных пленок гематита. Константы скорости переноса заряда и константы скорости рекомбинации для пленок гематита различной морфологии в присутствии и в отсутствие сокаталлизаторов были определены по данным хроноамперометрии и электрохимического импеданса. Структура и состав электроосажденных образцов были охарактеризованы с помощью методов рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии поглощения.

Установлено [3], что роль покрытий является чисто пассивирующей, что имеет решающее значение для электроосажденных пленок. Также было показано, что пассивирующие свойства этих покрытий усиливаются при наличии в электролите низких концентраций Fe (порядка единиц ppm). Полученные результаты будут полезны для дальнейшей разработки фотоанодов на основе гематита.

### Литература

- Hajibabaei H., Schon A.R., Hamann T.W. Interface Control of Photoelectrochemical Water Oxidation Performance with  $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$  Modified Hematite Photoanodes // Chem. Mater. 2017. Vol. 29, № 16. P. 6674–6683.
- Qiu J., Hajibabaei H., Nellist M.R., Laskowski F.A.L., Oener S.Z., Hamann T.W., Boettcher S.W. Catalyst Deposition on Photoanodes: The Roles of Intrinsic Catalytic Activity, Catalyst Electrical Conductivity, and Semiconductor Morphology // ACS Energy Lett. 2018. Vol. 3, № 4. P. 961–969.
- Karlashchuk V.S., Sinitsyn P.A., Ryazantsev S.V., Levin E.E., Nikitina V.A. Enhancing solar energy conversion with nickel/iron oxyhydroxide-modified hematite photoanodes: The role of Fe species in alkaline electrolyte // J. Electroanal. Chem. 2024. Vol. 952. P. 117957.



## Коррозионное и электрохимическое поведение сплава АК12М2 в слабощелочном растворе

*Катенда Д.П., Монахова Е.П.*

*Аспирант, 3 год обучения*

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,*

*Институт технологий, Москва, Россия*

*E-mail: [danielcatenda21@gmail.com](mailto:danielcatenda21@gmail.com)*

В настоящее время широко используется сплав АК12М2 для изготовления секций отопительных радиаторов, внутренняя поверхность которых контактирует со слабощелочными электролитами ( $\text{pH} \leq 10$ ) при температурах до  $90^\circ\text{C}$ . Выявлено, что при  $90^\circ\text{C}$  как в обескислороженном электролите (до  $0.04 \text{ мг/л}$ ), так и при контакте его с воздухом ( $8.6 \text{ мг/л O}_2$ ) первоначально происходит предпочтительное растворение алюминия из силумина, приводящее к обогащению его поверхностного слоя кремнием, относительно медленное растворение которого по сравнению с алюминием приводит к последующему электролизу анионов  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Как следствие протекания этих процессов на поверхности сплава образуется композиционная пленка на основе кремния и его диоксида. При этом не реализуются локальные виды коррозии сплава АК12М2 в обескислороженном электролите. Однако при увеличении концентрации кислорода до  $1.8 \text{ мг/л O}_2$  и более происходит зарождение ямок, переходящих в язвы (рис. 1), в которых образуются эффективные катоды (Cu, Fe) вследствие растворения интерметаллидов под действием собственной субмикроразнообразной гетерогенности [1,2]. При этом электрохимические испытания показали, что чем больше разница между потенциалом начала образования язвы ( $\varphi_{\text{яз}}$ ) и свободными потенциалами коррозии ( $\varphi$ ), тем меньше вероятность реализации язвенной коррозии при нахождении сплава АК12М2 в слабощелочном ( $\text{pH} = 10$ ) электролите.

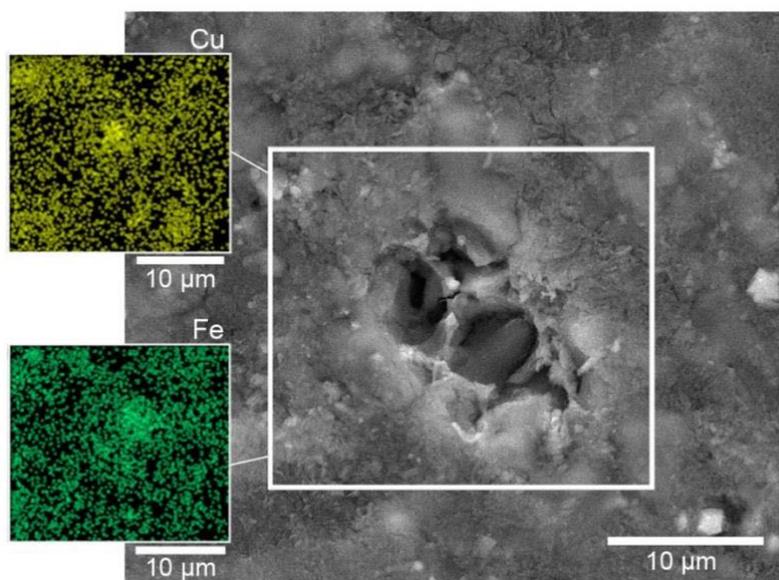


Рисунок 1. Характерный вид язв на сплаве АК12М2 в слабощелочном растворе, содержащем  $8.6 \text{ г/л O}_2$

Таким образом, при функционировании в слабощелочных растворах отопительных приборов, отлитых из сплава АК12М2, без их язвенной коррозии необходимо, чтобы концентрация растворенного кислорода в электролите была на уровне  $0.04 \text{ мг/л}$ .

### Литература

1. Синявский В.С. Закономерности развития питтинговой коррозии алюминиевых сплавов и ее взаимосвязь с коррозией под напряжением // Защита металлов. 2001. Т. 37. No. 5. С. 521—530.
2. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986. 360 с.



## Спектроскопия импеданса печатных графитовых электродов, модифицированных поли(аминофенилборной кислотой)

**Коростелёва Е.Р., Никитина В.Н.**

*Студент, 4 курс специалитета*

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

*E-mail: [elena.korosteleva@chemistry.msu.ru](mailto:elena.korosteleva@chemistry.msu.ru)*

Проводящие полимеры широко используются при создании сенсоров для анализа биологических жидкостей. В качестве чувствительного компонента бесферментных сенсоров на лактат могут использоваться производные полианилина, а именно поли(аминофенилборная кислота) [1]. Селективное взаимодействие гидроксильных групп аналита с борной группой полимера возможно регистрировать безреагентным способом, используя метод спектроскопии импеданса. В результате реакции снижается сопротивление полимера, что позволяет различать специфические взаимодействия от неспецифических.

В ходе работы была произведена полимеризация 3-аминофенилборной кислоты на планарных электродах, изготовленных из углеродных паст различного производства, а также на стеклоуглеродном электроде. Исходя из циклических вольтамперограмм были определены скорости роста полимера в зависимости от материала электрода. С использованием рамановской спектроскопии произведено сравнение полимерных структур, полученных на различных углеродных подложках. Для модифицированных электродов с различной толщиной полимерной пленки были зарегистрированы спектры импеданса и их изменение при различных концентрациях лактата (Рис.1). Диапазон полученных наблюдаемых констант связывания ( $K_{\text{набл}}$ ) лактата и замещенного полианилина приведен в таблице.

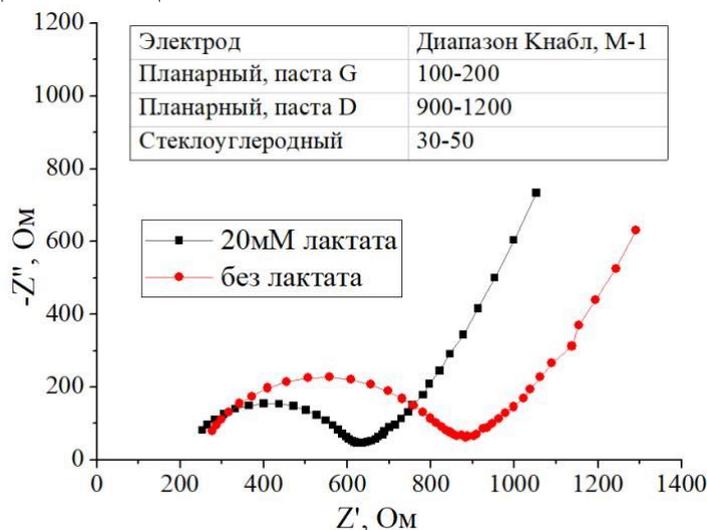


Рис. 1. Спектры импеданса замещенного полианилина, синтезированного методом электрополимеризации на планарном электроде в фосфатном буфере pH 4.0, 0.1 М KCl.  $\Delta E = 5$  мВ,  $E_{dc} = 0.15$  В. Вставка: Диапазоны констант связывания лактата и замещенного полианилина различных углеродных подложек

Таким образом, варьированием материала углеродной пасты удастся достичь увеличение чувствительности импедансного лактатного сенсора.

Авторы благодарят грант РФФИ No. 24-23-00250 (<https://rscf.ru/project/24-23-00250/>) за финансирование.

### Литература

1. Andreyev E.A., Komkova M.A., Nikitina V.N., et al. Reagentless polyol detection by conductivity increase in the course of self-doping of boronate-substituted polyaniline // Anal. Chem. 2014. Vol. 86(23). P. 11690-11695.





## Электрохимическое восстановление дихлорметана с помощью наномодифицированных электродов

*Кроткова Е.А., Дмитриева А.П.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [katerina3098@gmail.com](mailto:katerina3098@gmail.com)*

Дихлорметан, обладающий высокой способностью растворять многие органические вещества, находит широкое применение в химической и фармацевтической промышленности, его используют в качестве растворителя лаков и красок, для экстракции, для обезжиривания поверхностей и вспенивания полиуретанов [1]. Дихлорметан является токсичным и потенциально канцерогенным веществом [2], поэтому необходимо уделить особое внимание его утилизации. Кроме того, растёт его количество в атмосфере, что может приводить к истончению озонового слоя [3]. Неправильная утилизация дихлорметана может приводить к загрязнению воды. Традиционные методы очистки не могут считаться оптимальными, так как они, в основном, заключаются в преобразовании дихлорметана из жидкой фазы в газообразную с использованием фиксирующих агентов, которые требуют дальнейшей обработки или утилизации. Одним из перспективных методов очистки воды от хлорорганических соединений является электрохимическое восстановление. С помощью электрохимического восстановления можно эффективно очистить воду от хлоралканов даже при их малых концентрациях. Кроме того, процесс электровосстановления дихлорметана дает возможность получить этан и этилен, которые широко используются в промышленности для синтеза различных органических соединений.

Для определения оптимальных условий электрохимического восстановления дихлорметана до этана и этилена была исследована каталитическая активность электродов из разных материалов (Ag, Au, Cu, Fe, Ni, Pt, Sn, Ti, Zn), варьировались напряжение, поверхность электрода, растворитель, концентрация дихлорметана, концентрация электролита. Концентрации продуктов реакции были определены методом газовой хроматографии. Наибольшая фарадеевская эффективность образования этана и этилена наблюдалась в случае использования электродов из меди и серебра. Для повышения эффективности целевой реакции была подобрана методика синтеза серебряных и медных наночастиц методом электроосаждения и получены наномодифицированные электроды.

Таким образом, были подобраны условия, обеспечивающие значительную фарадеевскую эффективность образования этана и этилена. С помощью наномодифицированных электродов удалось достичь фарадеевской эффективности образования этана и этилена до 58%.

*Работа выполнена при поддержке государственного задания № FSER-2022-0002 в рамках национального проекта «Наука и университеты».*

### Литература

1. Huang B., Lei C., Wei C., Zeng G. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment — sources, potential human health impacts, and current remediation technologies. // Environ. Int. 2014. Vol. 71. P. 118-138.
2. Dekant W., Jean P., Arts J. Evaluation of the carcinogenicity of dichloromethane in rats, mice, hamsters and humans. // Regul. Toxicol. Pharmacol. 2021. Vol. 120. P. 104858.
3. Oram, D.E., Ashfold, M.J., Laube, J.C., et al. A growing threat to the ozone layer from short-lived anthropogenic chlorocarbons // Atmos. Chem. Phys. 2017. Vol. 17. P. 11929–11941.





## Изучение диффузии и кинетики электрохимического превращения новой ферроценсодержащей ионной жидкости в составе редокс-активных электролитных систем

*Левин М.М., Якушин В.И., Архипова Е.А., Иванов А.С.*

*Аспирант, 2 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)*

Суперконденсаторы, использующие электрохимические механизмы, вызывают значительный интерес, в первую очередь из-за их быстрой скорости заряда и разряда, длительного срока службы. Ключевым элементом, влияющим на эффективность суперконденсатора, является электролит. Его характеристики, такие как диапазон электрохимической стабильности и ионная проводимость, преимущественно определяют удельные энергию и мощность. В последнее время растет интерес к окислительно-восстановительным электролитам, способным увеличивать величину накопленного заряда в суперконденсаторах за счет обратимых окислительно-восстановительных реакций [1]. Ввиду этого, изучение электрохимических свойств подобных электролитных систем оказывается востребованным. Электрохимические исследования включают в себя изучение транспортных характеристик, кинетики, связанной с окислительно-восстановительными реакциями и массопереносом, а также электрохимической стабильности.

В рамках данного исследования была проведена серия электрохимических испытаний электролитов, содержащих новую ионную жидкость (ИЖ) – бис-(трифторометансульфонил)имид (ферроценилметил)этилпирролидиния ( $[\text{Pyr}_{12}\text{Fc}][\text{NTf}_2]$ ), синтезированную в 4 стадии. Ацетонитрил был использован в качестве растворителя, а в качестве фонового электролита – бис-(трифторометансульфонил)имид 1-этил-3-метилимидазолия ( $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ ). Транспортные характеристики редокс-активной ИЖ были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии с использованием вращающегося дискового электрода. В качестве образцов были использованы растворы  $[\text{Pyr}_{12}\text{Fc}][\text{NTf}_2]$  различной концентрации от 0.01 до 0.05 М (с 0.5 М фонового электролита  $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ ). Обнаружено, что с ростом концентрации ИЖ от 0.1 до 0.5 М коэффициент диффузии катиона  $[\text{Pyr}_{12}\text{Fc}][\text{NTf}_2]$  уменьшается с  $1.7 \cdot 10^{-5}$  до  $1.5 \cdot 10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Также был установлен потенциал окислительно-восстановительного перехода катиона, который составил 0.26 В (относительно электрода сравнения  $\text{Ag} / 0.01 \text{ M AgNO}_3 + 0.1 \text{ M}$  перхлората тетрабутиламмония в ацетонитриле).

Электролитные системы были исследованы методом спектроскопии электрохимического импеданса с использованием вращающегося дискового электрода. Был проведен анализ кривых импеданса, для аппроксимации которых были использованы эквивалентные схемы. В результате анализа кривых была определена толщина диффузионного слоя при различных скоростях вращения дискового электрода. Обнаружено, что коэффициенты диффузии в диффузионном слое, рассчитанные на основе анализа кривых импеданса, соответствуют таковым в объеме (при низких скоростях вращения дискового электрода). Кроме того, методом Коутецкого-Левича также были определены фактор симметрии реакции окисления редокс-активного катиона и константа скорости переноса электрона.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00165).*

### Литература

1. Zhang L., Yang S., Chang J., Zhao D., Wang J., Yang C., Cao B.. A Review of Redox Electrolytes for Supercapacitors // *Frontiers in Chemistry*. 2020. Vol. 8. P. 413.





**Ионные интермедиаты радиационно-индуцированных превращений  
изолированных молекул фосфина в низкотемпературных криогенных матрицах**

**Панфутов О.Д., Ширяева Е.С.**

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, 119991, Москва, Россия*

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

Фосфорсодержащие молекулы, в частности, фосфин, были идентифицированы в межзвездном пространстве. Восстановленные формы фосфора, ввиду их неустойчивости к окислению, редко встречаются на Земле, однако за её пределами ситуация меняется. Обнаружение простых фосфорсодержащих молекул в межзвездном пространстве делает актуальным изучение путей их реакций с другими распространёнными веществами, протекающих при действии высокоэнергетических излучений. Между тем, механизм радиационно-химических превращений фосфина изучен мало, а спектроскопическая информация о нейтральных и ионных интермедиатов носит фрагментарный характер. Использование метода матричной изоляции позволяет в значительной мере восполнить этот пробел, при этом особенно эффективно применение комбинации различных спектроскопических методов (в частности, колебательной спектроскопии и ЭПР).

В данной работе основное внимание уделяется идентификации ионных интермедиатов (как парамагнитных, так и диамагнитных). В качестве методов исследования радиолиза фосфина в матрицах твердых благородных газов использовалась ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием и ЭПР-спектроскопия. В работе использовались смеси фосфина  $\text{PH}_3$  с инертными газами ( $\text{Ng} = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}$ ) в соотношении  $\text{PH}_3/\text{Ng} = 1/1000$  и  $1/300$ , а также  $\text{PH}_3/\text{SF}_6/\text{Ng} = 1/1/1000$  и  $1/1/300$  ( $\text{SF}_6$  применялся в качестве акцептора электронов). Осажденные образцы облучали рентгеновским излучением при 4.5 К. Для селективного фотолиза продуктов радиолиза использовались узкополосные источники видимого света. Для уточнения идентификации и определения структуры ионных продуктов радиолиза фосфина использовались данные квантово-химических расчетов методом связанных кластеров на уровне UCCSD4T с базисом L2a\_3.

Эксперименты были проведены в широком диапазоне поглощенных доз рентгеновского излучения, отвечающих степеням конверсии исходных молекул фосфина от 2 до 60-80%. Наряду с идентифицированными нами ранее нейтральными интермедиатами ( $\text{PH}$  и  $\text{PH}_2^*$ ), в ИК-спектрах облученных образцов были обнаружены полосы поглощения, отнесенные к ионным частицам (катион-радикалу фосфина  $\text{PH}_3^{+*}$ , а также анионам  $\text{PH}_2^-$  и  $\text{PH}^-$ ). В случае образцов с большей концентрацией фосфина дополнительно наблюдались полосы поглощения, приписанные димерному катион-радикалу  $\text{P}_2\text{H}_6^{+*}$ . В спектрах ЭПР были идентифицированы сигналы катион-радикалов  $\text{PH}_3^{+*}$  и  $\text{P}_2\text{H}_6^{+*}$ , а также изолированных атомов фосфора.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах было произведено на основании анализа кривых накопления, фотолитического поведения полос поглощения, влияния акцептора электронов, а также сравнения с данными ЭПР спектроскопии и квантово-химических расчётов. Колебательные спектры изолированных ионных интермедиатов охарактеризованы впервые. Экспериментальные и расчётные данные для  $\text{P}_2\text{H}_6^{+*}$  согласуются со структурой со связью P-P. Полученные данные позволяют предположить, что ионные интермедиаты могут играть значительную роль в радиационно-индуцированной эволюции фосфина в астрохимических условиях.

*Авторы выражают благодарность В.И. Фельдману за обсуждение результатов, Д.А. Тюрину и И.В. Тюльпиной за проведение квантово-химических расчетов и вклад в методику эксперимента. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-13-00195.*





## Синтез и изучение электрохимических свойств катодного материала на основе $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ для литий-ионных аккумуляторов

*Попов А.Ю., Елисеева С.Н.*

*Студент, 3 курс бакалавриата*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,*

*Санкт-Петербург, Россия*

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

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются доминирующими накопителями энергии для портативных электронных устройств благодаря высокой плотности энергии и длительному сроку службы [1]. Однако ведутся активные работы по разработке материалов с более высокой удельной энергией, что можно получить за счёт увеличения емкости или повышения рабочего напряжения катодных материалов. В последнее десятилетие были предприняты активные усилия по поиску катодных материалов с улучшенной емкостью. Другая стратегия основана на возможности использования преимуществ высоковольтных шпинельных материалов [2,3].

Среди высоковольтных материалов  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) является одним из наиболее перспективных кандидатов с высоким рабочим напряжением  $\approx 4.7$  В по отношению к  $\text{Li}/\text{Li}^+$  и теоретической емкостью  $147 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  (что соответствует удельной энергии материала порядка  $700 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ). LNMO имеет электропроводность порядка  $10^{-5} - 10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  и быстрые трехмерные пути диффузии ионов  $\text{Li}$  в кубической решетке [4], что способствует к быстрому заряду.

Целью данной работы является изучение и сравнение электрохимических свойств катодных материалов на основе  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , синтезированных разными методами, в макетах литий-ионных аккумуляторов, а также сравнение полученных свойств с коммерческим материалом.

Для получения LNMO были использованы три методики синтеза: метод соосаждения с последующим прокаливанием и два гидротермальных метода с последующим спеканием и прокаливанием при различных температурах. Синтезированные LNMO-материалы и коммерческий  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (99.9 %, КНР) были охарактеризованы методом рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии (EDX). Образец  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , полученный по одному из гидротермальных методов, был выбран для проведения электрохимических тестов. Были приготовлены электродные материалы. Электроактивный материал был смешан с углеродной сажей и связующим компонентом поливинилиденфторидом (PVDF), в массовом соотношении 80:10:10. Для электрохимических тестов в боксе с аргоновой атмосферой были собраны макеты литий-ионных аккумуляторов с электролитом – 1 М  $\text{LiPF}_6$  EC:DEC. Электрохимические тесты проводили методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) в диапазоне потенциалов 3.0 – 5.1 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  при скорости развертки  $0.1 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ , а также методом гальваностатического заряд-разряда в диапазоне потенциалов 3.0 – 5.0 В при различных плотностях тока ( $0.1 - 5.0 \text{ С}$ , ток  $1 \text{ С} = 147 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ).

### Литература

1. Li M. et al. 30 Years of Lithium-Ion Batteries // *Advanced Materials*. 2018. Vol. 30, № 33.
2. Li W., Song B., Manthiram A. High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries // *Chem Soc Rev*. 2017. Vol. 46, № 10. P. 3006–3059.
3. Xu H. et al. Overcoming the Challenges of 5 V Spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Cathodes with Solid Polymer Electrolytes // *ACS Energy Lett*. 2019. Vol. 4, № 12. P. 2871–2886.
4. Sun H. et al. Tailoring Disordered/Ordered Phases to Revisit the Degradation Mechanism of High-Voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Spinel Cathode Materials // *Adv Funct Mater*. 2022. Vol. 32, № 21.





## Исследование влияние температуры электрополимеризации PEDOT на его свойства

**Потапенков В.В., Пестерева Ю.Н.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [basuy.99@mail.ru](mailto:basuy.99@mail.ru)*

Поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT) является наиболее коммерчески успешным проводящим полимером, активно используемым в органической электронике, фотовольтаических и фотохромных системах. Его производные и материалы на его основе обладают широким спектром полезных свойств, которые активно изучаются до сих пор.

Известно, что электрохимические свойства проводящих полимеров зависят от условий их получения. Хорошо изучена зависимость свойств PEDOT от используемых в синтезе растворителя, фонового электролита и различных добавок [1], но влияние температуры электролиза практически не изучалось [2]. Подобное исследование в случае полипиррола (PPy) показало сильную зависимость морфологии поверхности и электрохимических свойств тонкой пленки PPy от условий синтеза в довольно узком температурном диапазоне (от 5 до 25 °C) [3].

Нами в ходе исследования пленок PEDOT были обнаружены различия в свойствах в зависимости от температуры синтеза (рис. 1). Целью данного исследования стало подробное изучение электрохимических свойств и морфологии ряда тонких пленок PEDOT, полученных методом электрополимеризации в широком температурном диапазоне.

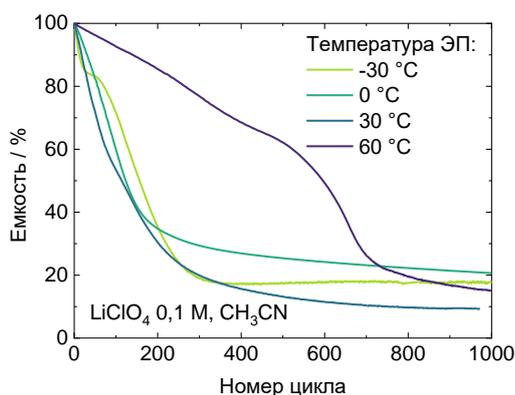


Рис. 1. Сравнение циклической стабильности пленок PEDOT, полученных при разных температурах

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №22-73-00316.*

### Литература

1. Gueye M.N., Carella A., Faure-Vincent J., Demadrille R., Simonato J.P. Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review // Progress in Materials Science. 2020. Vol. 108. P. 100616.
2. Luo S.C., Sekine J., Zhu B., Zhao H., Nakao A., Yu H.H. Polydioxythiophene nanodots, nonowires, nano-networks, and tubular structures: the effect of functional groups and temperature in template-free electropolymerization // Acs Nano. 2012. Vol. 6. №. 4. P. 3018-3026.
3. Cysewska K., Gazda M., Jasiński, P. Influence of electropolymerization temperature on corrosion, morphological and electrical properties of PPy doped with salicylate on iron // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 328. P. 248-255.





## Исследование кинетического режима переноса электрона на графеновых электродах

Савин В.С.<sup>1,2</sup>, Иноземцева А.И.<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 химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [s.v.s.alch@gmail.com](mailto:s.v.s.alch@gmail.com)

Графен – двумерный кристалл из  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода – представляет большой интерес для различных электрохимических приложений (устройств накопления и преобразования энергии, датчиков и различных электрических наноструктур), благодаря широкому окну электрохимической стабильности и рекордно малой толщине. Одним из важнейших электрохимических свойств графена является скорость переноса электрона на электроактивный реагент. В зависимости от кинетического режима, она может зависеть как от природы реагента, так и от электронной структуры самого графена и его подложки. Однако, вопрос о кинетическом режиме переноса электрона на графене и графите и влиянии на него различных условий на данный момент остается спорным. Так, две группы ученых приводят противоположные точки зрения на кинетику электрохимического восстановления хинонов на графите [1,2]. Кроме того, недавно было показано, что на графеновых электродах, в зависимости от природы реагента, электрохимические реакции могут протекать в различных кинетических режимах [3].

В данной работе мы планировали установить, какой кинетический режим переноса электрона реализуется на графене для некоторых внешнесферных электрохимических систем. Для этого были определены стандартные гетерогенные константы скорости переноса электрона на образцах графена, стеклоуглерода и высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), и их сравнение между собой позволило сделать вывод о кинетическом режиме.

В данной работе были исследованы такие внешнесферные электрохимические системы, как ферроцен, декаметилферроцен (в электролите на основе ацетонитрила и ДМСО) и TEMPOL (в водном электролите). Константы скорости переноса электрона в этих системах были определены методом циклической вольтамперометрии при различных скоростях развертки потенциала (1–1000 мВ/с) в трехэлектродных ячейках. Для расчета констант был использован метод Николсона [4]. Анализ полученных данных показал, что для ферроцена и TEMPOL константа скорости переноса электрона на графене на порядок ниже, чем на стеклоуглероде и ВОПГ, т.е. реализуется неадиабатический режим переноса электрона. Для декаметилферроцена, напротив, константа скорости практически не зависит от материала электрода, что свидетельствует об адиабатическом режиме.

### Литература

1. Nissim R., Batchelor-McAuley C., Henstridge M.C., Compton R.G. Electrode kinetics at carbon electrodes and the density of electronic states // Chem Commun. 2012. Vol. 48. P. 3294–3296.
2. Luque N.B., Schmickler W. Are the reactions of quinones on graphite adiabatic? // Electrochim Acta. 2013. Vol. 88. P. 892–894.
3. Inozemtseva A.I., Sergeev A.V., Napolskii K.S. Graphene electrochemistry: ‘Adiabaticity’ of electron // Electrochimica Acta. 2022. V. 427.
4. Nicholson R.S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics // Anal. Chem. 1965. Vol. 37. P. 1351–1355.





## Анодное растворение галлия в расплаве эвтектической смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$

**Токарев О.В., Волкович В.А.**

*Аспирант, 2 год обучения*

*Кафедра редких металлов и наноматериалов, Физико-технологический институт,  
Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

*E-mail: [olegtokarev1999@gmail.com](mailto:olegtokarev1999@gmail.com)*

Перспективным методом переработки ОЯТ, основанным на неводных процессах и позволяющим более полно извлекать ценные компоненты из отработанного ядерного топлива, является селекция компонентов ОЯТ в системе «солевой расплав – жидкий металл (сплав)». Одним из предпочтительных жидкометаллических электродов является металлический галлий или сплавы на его основе [1]. Электрохимическая основа данного метода переработки выдвигает требование к обладанию достоверной информацией об электрохимических свойствах всех элементов, участвующих в процессе, в том числе и компонентов металлических сплавов, включая галлий.

Целью данной работы являлось исследование процессов анодного растворения галлия и определение соотношения различных валентных форм галлия, присутствующих в расплаве. В качестве расплавленного хлоридного электролита была выбрана эвтектическая смесь  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  как представляющая интерес для практического использования в пирохимических технологиях переработки ОЯТ [2].

Суть эксперимента состояла в количественном измерении массы металлического галлия до и после пропускания электрического тока через систему. Количество электричества, пропущенного через систему, во всех экспериментах составляла 600 Кл. Измерения проводили при различной плотности анодного тока в температурном интервале 550–750 °С. В результате работы по экспериментально полученным зависимостям количества растворенного на аноде металла и количества пропущенного через систему электричества были рассчитаны соотношения ионов Ga различных степеней окисления, перешедшие в электролит, и оценено влияние температуры и плотности анодного тока на преимущественное образование тех или иных валентных форм галлия (таблица 1).

Таблица 1. Пример полученных экспериментальных и расчетных данных

$j$ , А/см <sup>2</sup>	T, К	$\Delta m_{\text{Ga}}$ , г	n, e	$\phi(\text{Ga}^{3+})$ , %	$\phi(\text{Ga}^+)$ , %
0,103	918,15	0,2358	1,84	42	58
	986,15	0,3648	1,19	9	91
0,094	717,15	0,1537	2,82	91	9
	859,15	0,2383	1,82	41	59

### Литература

- Volkovich V.A., Maltsev D.S., Raguzina E. V. Thermodynamics of rare earth elements and uranium in gallium based quaternary metallic alloys // J. Alloys Comp. 2019. Vol. 787. P. 367-378.
- Tokarev O.V., Volkovich V.A., Ryzhov A.A., Maltsev D.S. Electrode potentials of gallium in fused alkali chlorides // ECS Transactions. 2022. Vol. 109(14). P. 197-204.



## Исследование процессов осаждения и растворения лития на углеродсодержащем отрицательном электроде для безанодного литий-ионного аккумулятора Фокин Д.В.<sup>1</sup>, Крюков А.Ю.<sup>1</sup>, Десятов А.В.<sup>1</sup> Ковтушенко Е.В.<sup>2</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>ФГБОУ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия;

<sup>2</sup>ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Россия

E-mail: [danila5651@yandex.ru](mailto:danila5651@yandex.ru)

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются перспективными системами хранения и преобразования электрической энергии [1]. Однако ряд факторов, в частности, повышенная необратимая ёмкость углеродного отрицательного электрода не позволяет реализовать энергетический потенциал ЛИА в полной мере. Исследуется возможность усовершенствования отрицательного электрода за счёт замены на нём интеркаляционного механизма, типичного для ЛИА, на процесс осаждения/растворения лития и создания безанодного ЛИА. В этой системе отрицательным электродом служит металлическая пластина, покрытая слоем дисперсного углеродного материала. Последнее способствует снижению возможности дендритообразования за счёт увеличения площади для осаждения лития. В настоящей работе исследована эффективность медной пластины (токоотвод), покрытой УНЧ, в процессе осаждения/растворения лития. Согласно полученным экспериментальным данным, дисперсный углерод обладает низкой интеркаляционной ёмкостью (рис. 1А.) и низкой кулоновской эффективностью на первых циклах (рис. 1Б). Эксперименты по осаждению-растворению лития показывают, что при длительном циклировании кулоновская эффективность на медной пластине, покрытой УНЧ оказалась несколько выше, чем на чистой меди (рис. 1В).

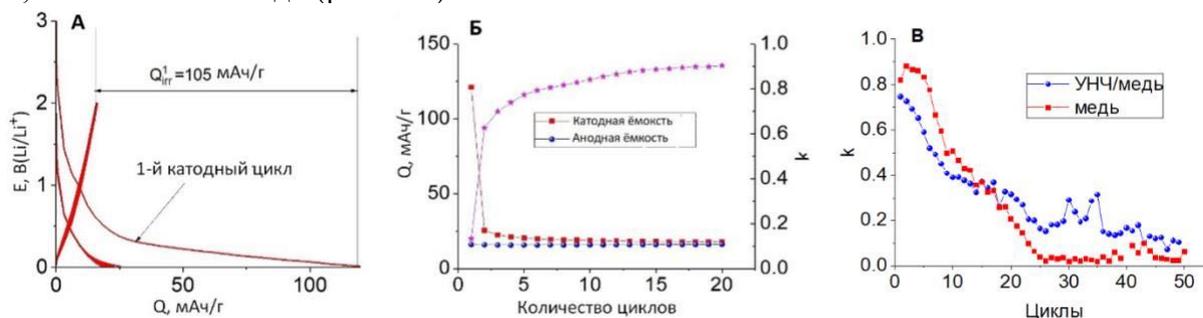


Рис. 1. Данные электрохимических измерений для электрода УНЧ/медная пластина: А Зарядно-разрядные кривые; Б Изменение разрядной (анодной) емкости при внедрении-экстракции лития; В Кулоновская эффективность осаждения-растворения лития на разных электродах. Электролит 1 М LiPF<sub>6</sub> в смеси ЭК-ДЭК-ДМК (1:1:1).

Вспомогательный электрод и электрод сравнения – литиевая пластина

Таким образом, установлено, что исследованная система, состоящая из медной пластины, покрытой УНЧ, может быть использована в качестве отрицательного электрода в “безанодном” литий-ионном аккумуляторе. Вместе с тем необходимо выяснение факторов, регулирующих процесс осаждения/растворения лития в данной системе.

### Литература

1. Kim T., Song W., Son D.-Y., K. Luis, Qi O., Qi Y. Lithium-ion batteries outlook on present, future, and hybridized technologies // Journal of Materials Chemistry A. 2019. Vol. 7. P. 2942–2964.



**ИК – Фурье исследование воздействия дозы  $\gamma$ -излучения и пострadiационного высокотемпературного сдвигового измельчения на состав функциональных групп полипропилена.**

**Чекалина С.Д.**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

*E-mail: [chekalinasveta505@gmail.com](mailto:chekalinasveta505@gmail.com)*

Одной из обширных областей применения ионизирующего излучения является процесс стерилизации различных изделий из полипропилена ПП, в частности медицинских изделий (шприцов, оборудования для капельниц и т.д.) [1-2]. В связи с этим, в большинстве исследований, посвященных изучению влияния облучения на свойства ПП, в основном рассматриваются относительно низкие дозы облучения, обычно используемые для стерилизации ПП изделий. Предметом настоящего исследования было изучение влияния большого диапазона дозы  $\gamma$  – облучения от 80 до 12000 кГр на состав ПП методом ИК – Фурье спектроскопии. В работе также проведен сравнительный анализ спектров облученного ПП до и после его высокотемпературного сдвигового измельчения (ВТСИ). Радиолит  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  образцов ПП проводили на установке УНУ «Гамма-100» ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

При облучении ПП происходят процессы сшивки и деструкции макромолекул с образованием сложных молекулярных структур, а радиационное и пострadiационное взаимодействие радикалов с кислородом воздуха приводит к образованию кислородсодержащих функциональных групп. ИК – спектры ПП в зависимости от поглощенной дозы излучения без применения метода ВТСИ совпадают с образцами, подвергнутыми методу ВТСИ. Они имеют приблизительно одинаковый состав в независимости от воздействия ВТСИ. Разница в интенсивности полос в ИК спектрах связана с тем, что у образцов гранулированного ПП, подвергнутого радиационной обработке, но не размолотого, регистрировались ИК-спектры не всего объема образца, а лишь его поверхности (на глубину не больше 1 мкм, в силу особенности метода НПВО) – т.е. того места где непосредственно протекала основная масса радиационно-химических реакций с участием адсорбированного кислорода.

На основании анализа полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

ВТСИ приводит к получению относительно однородной по своей структуре пластинки в процессе прессования благодаря механическому разрушению наиболее напряженных участков облученных гранул, с другой стороны, в процессе нагрева до 200°C происходит частичный термический распад кислородсодержащих функциональных групп, внесенных в большом количестве на поверхность облученных гранул радиационным окислением макромолекул. Кроме того, измельчение гранул до порошка методом ВТСИ перераспределяет подобные функциональные группы из тонкой поверхности гранул в объем образца порошка, тем самым заметно уменьшается вероятность взаимного слияния только радиационно – окисленной поверхности гранул.

Результаты исследования подробно обсуждены в статье [3].

*Работа выполнена по теме Государственного задания, № 124013000722-8.*

#### **Литература**

1. Fintzou A.T., Badeka A.V., Kontominas M.G., Riganakos K.A. // Radiat. Phys. Chem. 2006. V.75. P. 87.
2. Goulas A. E., K. A., Kontominas M. // ACS Symposium Series. 2004. V.875. P. 290.
3. S. R. Allayarov, M. P. Confer, T.N. Rudneva, S.V. Demidov, V.G. Nikolskii, S.D. Chekalina, D.A. Dixon. // Polymer Degradation and Stability. 2024. Vol. 220. Article ID 110631.





## Испытание неочищенных смесей сульфопроизводных антрахинона в качестве неголита антрахинон-броматной проточной редокс-батареи

Чикин Д.В.<sup>1,2</sup>, Петров М.М.<sup>2</sup>, Антипова Л.З.<sup>2</sup>

Аспирант, 2 год обучения

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет, научно-образовательная лаборатория «Электроактивные материалы и химические источники тока», Москва, Россия

E-mail: [chikin.d.v@muctr.ru](mailto:chikin.d.v@muctr.ru)

Органические электролиты являются перспективными кандидатами для применения в проточных редокс-батареях (ПРБ). Поэтому с каждым годом растет объем работ по исследованию различных органических веществ, преимущественно водорастворимых. Отдельное внимание уделяется антрахинонсульфоокислотам, которые обладают сравнительно высокой растворимостью в водных растворителях, быстрой кинетикой редокс-реакций на электродах и подходящим редокс-потенциалом для применения их в качестве неголита ПРБ. С 2014 года активно ведутся исследования антрахинон-бромной ПРБ, в которой неголитом является серноокислый раствор антрахинон-2,7-дисульфоокислоты (AQDS-2,7), а посолитом – раствор брома в бромистоводородной кислоте [1]. Такая батарея на данный момент показывает максимальную мощность 1 Вт/см<sup>2</sup> и эффективность по энергии 88 % [2]. Однако дальнейшая коммерциализация антрахинон-бромной ПРБ значительно осложняется стоимостью чистых сульфопроизводных антрахинона и большим содержанием токсичного Br<sub>2</sub> в системе.

Для устранения негативных факторов, препятствующих дальнейшему применению антрахинон-бромной ПРБ, в данной работе предлагается развитие существующей концепции с некоторыми изменениями. Во-первых, в качестве неголита возможно использование неочищенных смесей сульфопроизводных антрахинона, получаемых по общеизвестной методике из антрахинона и олеума, что удешевит стоимость неголита в несколько раз без потери качества электролита [3]. Во-вторых, предлагается заменить посолит HBr/Br<sub>2</sub> на серноокислый раствор бромата лития во избежание накопления Br<sub>2</sub> в системе. Так как, варьируя исходные концентрации реагентов и накладываемую нагрузку, можно обеспечить необходимую концентрацию Br<sub>2</sub>, образующегося в процессе реакции диспропорционирования бромата лития, оставляя его содержание на безопасном уровне.

В данной работе проводятся испытания антрахинон-броматной ячейки ПРБ с применением в качестве неголита неочищенных смесей сульфопроизводных антрахинона, состав которых был оптимизирован ранее путем вариации условий синтеза [3]. С помощью *in situ* УФ-видимой спектроскопии определяются концентрации образующегося Br<sub>2</sub> в посолите и хингидронных комплексов в неголите. В паре с броматным электролитом данная ячейка в неоптимизированных условиях достигает до 160 мВт/см<sup>2</sup>. Полученные результаты показывают перспективность дальнейших исследований антрахинон-броматной ПРБ.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского Научного Фонда (№21-73-30029 от 17.03.2021).

### Литература

1. Huskinson B. et al. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery // Nature. 2014. Vol. 505, № 7482. P. 195–198.
2. Chen Q. et al. A Quinone-Bromide Flow Battery with 1 W/cm<sup>2</sup> Power Density // J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 163, № 1. P. A5010–A5013.
3. Petrov M. et al. Mixture of Anthraquinone Sulfo-Derivatives as an Inexpensive Organic Flow Battery Negolyte: Optimization of Battery Cell // Membranes (Basel). 2022. Vol. 12, № 10. P. 912.



## Радиационно-индуцированные превращения диметилдисульфида в условиях матричной изоляции

Щусь И.В., Тюрин Д.А., Фельдман В.И.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: [ivan.shchus@chemistry.msu.ru](mailto:ivan.shchus@chemistry.msu.ru)

Одним из важных соединений для химии земной атмосферы является диметилдисульфид  $\text{Me}_2\text{S}_2$  [1]. В верхних слоях атмосферы он может подвергаться действию высокоэнергетических излучений с образованием различных продуктов и реакционноспособных интермедиатов. Модельные исследования с использованием матричной изоляции позволяют установить вероятные каналы превращений  $\text{Me}_2\text{S}_2$ .

В данной работе методом ИК-Фурье спектроскопии впервые изучены радиационно-индуцированные превращения изолированных молекул диметилдисульфида в твердых матрицах благородных газов под действием рентгеновского излучения при температуре 4.5 К [2]. Показано, что величины начальных радиационно-химических выходов разложения  $\text{Me}_2\text{S}_2$  в матрицах аргона, криптона и ксенона составляют 4.5, 2.7 и 3.3 молекул на 100 эВ соответственно, что демонстрирует высокую эффективность разложения.

Радиолиз протекает по двум первичным каналам с образованием  $\text{CH}_3\text{SH}$  плюс  $\text{H}_2\text{CS}$  и  $\text{CH}_4$  плюс  $\text{H}_2\text{CSS}$ . Наблюдаемые максимумы полос поглощения  $\text{CH}_3\text{SH}$  и  $\text{H}_2\text{CS}$ , образующихся из  $\text{Me}_2\text{S}_2$ , смещены относительно полос поглощения изолированных молекул, предположительно, из-за возмущения молекул, находящихся в одной матричной клетке. Два первичных канала распада диметилдисульфида приводят к появлению различных вторичных продуктов при продолжительном облучении: *s-цис*- $\text{HCSSH}$ , *s-транс*- $\text{HCSSH}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CS}$  (рис. 1).

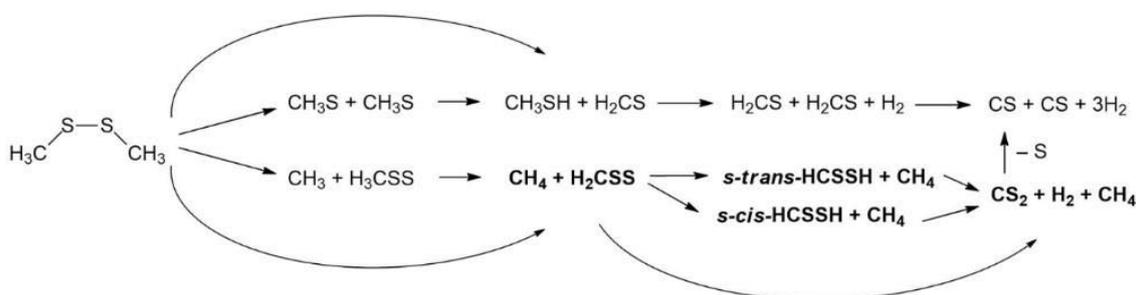


Рис. 1. Общая предварительная схема последовательных радиационно-индуцированных превращений молекул диметилдисульфида в условиях матричной изоляции. Новые (ранее неизвестные) пути реакций выделены жирным шрифтом

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00704). Авторы признательны И.В. Тюльпиной и Е.С. Ширяевой за экспериментальную помощь. Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру Российской академии наук (МСЦ РАН) за предоставленные вычислительные ресурсы.

### Литература

1. Lomans B. P. et al. Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds // Cell. Mol. Life Sci. 2002. Vol. 59. P. 575-588.
2. Shchus I. V., Tyurin D. A., Feldman V. I. Radiation-induced transformations of isolated dimethyl disulphide molecules in solid argon // Radiat. Phys. Chem. 2024. Vol. 215. P. 111340.



## High energy density Ni-rich layered cathode materials with the stabilized microstructure

*Nasser S., Savina A.A., Abakumov A.M.*

Master's Student

*Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia*

*e-mail: [sara.nasser@skoltech.ru](mailto:sara.nasser@skoltech.ru)*

Lithium-ion batteries (LIBs) are a type of rechargeable battery widely used in electric vehicles and other energy storage systems. The global LIBs market size was valued at USD 41.97 billion in 2021 and is expected to expand at a compound annual growth rate of 18.1% from 2022 to 2030. Since the cathode material has a crucial role in any battery performance and cost, layered oxides of transition metals and lithium  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC,  $x+y+z=1$ ) are widely embraced as cathodes for next generation LIBs as they provide high specific capacity up to  $220 \text{ mAhg}^{-1}$  and high energy density up to  $900 \text{ Whkg}^{-1}$ . The physical and chemical properties of these compositions may vary depending on the percentage of each element present[1-3].

However, They still have some drawbacks, mainly the micro-crack evolution during electrochemical cycling which leads to poor capacity retention. There are many approaches to enhance their performance. Among them, approach based on obtaining NMC with **concentration gradient structures** comes in place as an interesting research topic to dig deeper in.

The main goal this work is optimizing the synthesis of Ni-rich NMCs following concentration gradient approach using co-precipitation method. This research establishes a better understanding of the synthesis set-up and how synthesis parameters reflect on the microstructure and the performance of the cathode materials. For this, a series of Ni-rich NMC with different type of gradient concentration structures was prepared via co-precipitation technique followed by high temperature annealing with Li source. The obtained materials are single-phase and adopt the layered  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  structure (space group  $R\text{-}3m$ ). According to SEM analysis, the secondary particles in the materials have a roundish shape with 8-10  $\mu\text{m}$  in diameter and consist of sheet-like primary particles. The gradient structured Ni-rich NMCs demonstrate greatly improved cycling stability compared to pristine Ni-rich NMCs with the similar composition, as well as good rate capability. The boost in capacity retention is attributed to the synergetic effect of the compositional gradient and resulting microstructure organization.

*This work was supported by the Russian Science Foundation (grant 23-73-30003).*

### Literature

1. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lithium-ion-battery-market>.
2. Manthiram, A., Knight, J. C., Myung, S. T., Oh, S. M., & Sun, Y. K. Nickel-rich and lithium-rich layered oxide cathodes: progress and perspectives // *Advanced Energy Materials*. 2016. Vol. 6.1. P. 1501010.
3. Deng, Da. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges // *Energy Science & Engineering*. 2015. Vol. 3(5). P. 385-418.





**Материалы Международной научной конференции  
студентов, аспирантов и молодых учёных  
«Ломоносов-2024», 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 24.04.2024.

Объем 57 Мбайт. Электрон. текстовые данные. Заказ 433.