



**XXVII Всероссийская конференция
молодых ученых-химиков
(с международным участием)**

**16-18 апреля 2024 года, г. Нижний Новгород
ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

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

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

Нижегород, 16-18 апреля 2024 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Нижегород
Издательство Нижегородского государственного университета
2024

УДК 54
ББК 24
Д 22

XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 16–18 апреля 2024 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2024. – 741 с.

ISBN 978-5-91326-881-5

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

ISBN 978-5-91326-881-5

УДК 54
ББК 24

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

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



**УНИВЕРСИТЕТ
ЛОБАЧЕВСКОГО**

приоритет2030[^]

лидерами становятся



ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:

Князев А.В., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической и медицинской химии химического факультета, директор ЦИР ННГУ.

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:

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

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

УЧЕНЫЕ СЕКРЕТАРИ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:

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

Сыров Е.В., к.х.н., специалист по международным связям отдела международного продвижения и анализа конкурентоспособности

ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:

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

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

Бахметьев М.О., ассистент кафедры аналитической и медицинской химии химического факультета

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

Будруев А.В., к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета

Воротынцев А.В., к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии химического факультета

Горюнова П.Е., к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Петухов А.Н. к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии химического факультета

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

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

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

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

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

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

Фукина Д. Г. к.х.н., доцент кафедры химии твердого тела химического факультета

СЕКЦИИ КОНФЕРЕНЦИИ

Секция 1. Органическая и элементоорганическая химия

Секция 2. Химия высокомолекулярных соединений

Секция 3. Неорганическая и аналитическая химия

Секция 4. Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия

Секция 5. Физическая химия

Секция 6. Прикладные исследования и материалы

Секция 7. Конкурс учебно-исследовательских работ школьников

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Гетероциклические производные порфиринов для эффективного фотокатализа

Бирин К.П.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия

E-mail: Kirill.birin@gmail.com

В настоящее время видимый свет превратился в широко используемый "реагент" для многих типов превращений в органическом синтезе. Это определяется возрастающими экологическими требованиями к органическим трансформациям, которым фотокаталитические процессы отвечают в полной мере. Порфирины и их металлокомплексы являются одним из активно изучаемых классов фотокатализаторов (рис. 1) [1]. Периферийная модификация макрогетероцикла позволяет управлять физико-химическими свойствами получаемых производных, что может быть использовано для настройки их фотокаталитических характеристик.

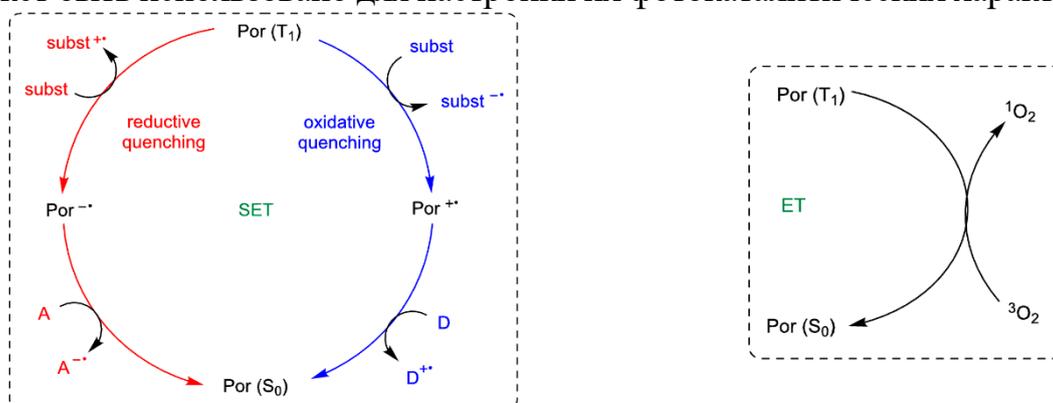


Рис. 1. Основные фотокаталитические механизмы с участием порфиринов. [1]

Введение гетероциклических фрагментов позволяет одновременно решить задачи управления физико-химическими свойствами порфиринов и введения специфических периферийных функций. В докладе будет рассмотрено современное состояние этой области химии порфиринов, включая результаты работ под руководством автора доклада.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-23-00542).

Список литературы

- [1] Costa e Silva R, Oliveira da Silva L, de Andrade Bartolomeu A, Brocksom TJ, de Oliveira KT.// Beilstein J. Org. Chem. 2020;16:917–55.
- [2] Polivanovskaia DA, Abdulaeva IA, Birin KP, Gorbunova YG, Tsivadze AY. J.// Catal. 2022;413:342–52.
- [3] Abdulaeva IA, Birin KP, Chassagnon R, Bessmertnykh-Lemeune A. // Catalysts 2023;13:402.
- [4] Shremzer ES, Polivanovskaia DA, Birin KP, Gorbunova YG, Tsivadze AY. // Dye Pigment. 2023;210:110935.
- [5] Abdulaeva IA, Birin KP, Polivanovskaia DA, Gorbunova YG, Tsivadze AY. // RSC Adv 2020;10:42388–99.

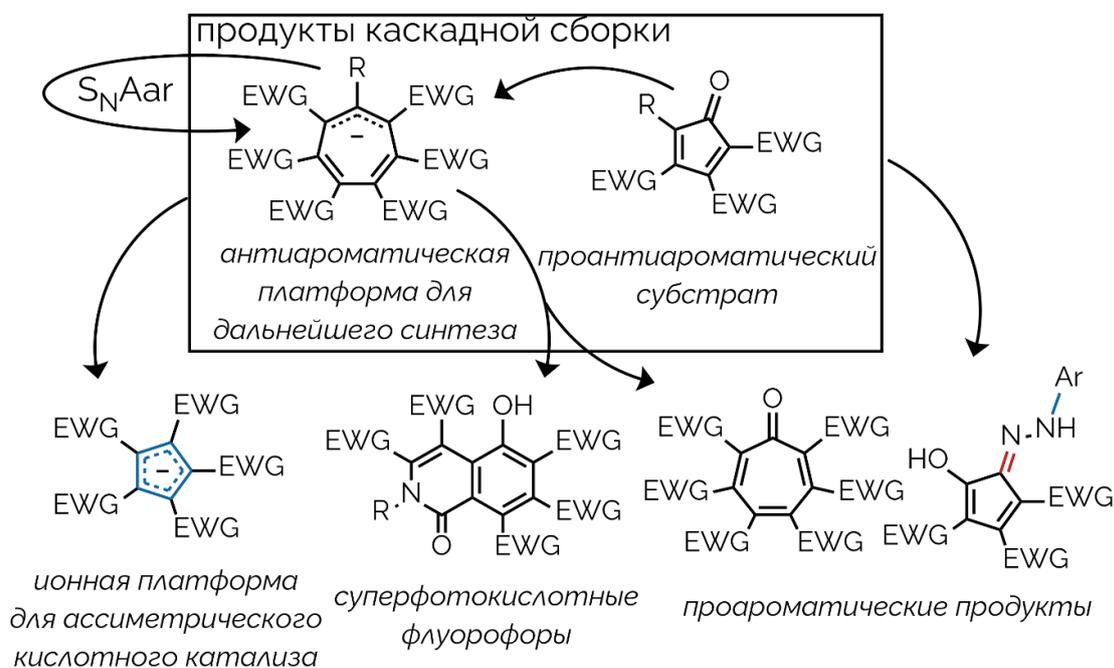
Электрондефицитные карбоциклические системы: каскадная сборка и уникальные химические и физико-химические свойства

Саликов Р.Ф.

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

E-mail: rinosal@gmail.com

Совмещение дефицита электронной плотности с антиароматичностью или проантиароматичностью обуславливает уникальную реакционную способность, особенно в тех случаях, когда частица с антиароматическими свойствами превращается в ароматическую. В данной работе представлено исследование каскадной сборки электрондефицитных циклогептатриенов, некоторые из которых дают стабильные антиароматические анионы, а также циклопентадиенонов, поляризация карбонильной группы в которых также обеспечивает антиароматический характер молекулы. Полученные лабильные частицы были использованы в синтезе циклопентадиенильных анионов, суперфотокислотных флуорофоров – производных 5-гидроксиизохинолона, а также гидразоно-циклопентадиенов, для которых мы ранее выявили потенциал в фотовольтаике. На основе циклопентадиенонов была исследована возможность синтеза циклогептатриенов. Особо стоит отметить, что мы впервые обнаружили реакции нуклеофильного антиароматического замещения в ряду циклогептатриенид-содержащих цвиттер-ионов, которые в некоторых случаях сопровождаются потерей антиароматического цикла, как, например, при образовании производного тропона.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-73-10181).

Как расчетные методы позволяют находить ошибки в кристаллографических данных – пример несуществующей полиморфной модификации 4-бромфенил 4-бромбензоата с уникальными механическими свойствами

Исупова И.А.^{1,2}, Рычков Д.А.^{1,2}

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: rychkov.dennis@gmail.com

Расчетные методы являются мощнейшим инструментом современных научных исследований, позволяющий определить механизмы протекающих процессов, свойства и ряд количественных характеристик молекул и кристаллов, предсказывать и разрабатывать новые материалы. Более того, при подробном изучении иногда можно обнаружить ошибки в уже опубликованных кристаллических структурах, что критично, например, для молекулярных кристаллов и их полиморфных модификаций, которые часто используются в фармацевтике, высокоэнергетических и других материалах. В ходе исследования механических свойств полиморфных форм 4-бромфенил 4-бромбензоата с помощью расчетных методов мы обнаружили, что структура и свойства пластической формы значительно отличаются от двух других полиморфных форм. Авторы экспериментальных данных также отмечают трудности, с которыми они столкнулись при кристаллизации этой полиморфной модификации: долгий подбор растворителя, температуры и кристаллизация малого количества совместно с другой полиморфной формой [1]. Все это натолкнуло нас на более тщательное изучение системы расчетными методами. Позднее в литературе были опубликованы комментарии [2,3] к исходной статье; в них ставится под сомнение корректность представленных авторами кристаллографических данных. Полученные в ходе работы теоретические значения энергий подтвердили некорректно расшифрованную кристаллическую структуру, что в итоге признали и авторы исходной работы [3]. В нашем исследовании были предложены структуры смешанных кристаллов, рассчитаны их энергии и ряд свойств с использованием методов теории функционала плотности (DFT) с граничными периодическими условиями с целью поиска наиболее стабильной структуры. Полученные результаты не только значительно расширили наше понимание механических характеристик исследуемого соединения, но также подчеркнули важность использования дополнительных методов при возникновении сомнений относительно качества кристаллографических данных. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-10142, <https://rscf.ru/project/23-73-10142/>.

Список литературы

- [1] Saha S., Desiraju G.R. // Chem. Commun. 2018. Vol. 54, № 49. P. 6348–6351.
[2] Whittaker J.J. et al. // Chem. Commun. 2021. Vol. 57, № 40. P. 4974–4975.
[3] Saha S., Desiraju G.R. // Chem. Commun. 2021. Vol. 57, № 40. P. 4976–4978.

СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ 1. ОРГАНИЧЕСКАЯ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Synthesis *p*-tert-butylthiacalix[4]arene derivatives and binding with human serum albumin

Kunafina A.F., Yakimova L.S., Padnya P.L., Stoikov I.I.

A.M. Butlerov Chemistry Institute, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: ais.kunaf@yandex.ru

Sulfobetaines are hydrophilic molecules that exhibit amphiphilic properties and form various types of associates. They contain both positively and negatively charged ionic centers, but remain neutral molecules and, as a result, have a wide range of potential applications. Sulfobetaine derivatives are commonly used in biomedicine due to their unique properties. This interest in sulfobetaine surfactants is due to the fact that they are generally not dangerous to the skin and eyes, have low toxicity, good solubility in water and foam-forming properties. Derivatives of *p*-tert-butylthiacalix[4]arene, tetra-substituted at the lower rim with sulfobetaine fragments, exhibit to non-macrocyclic surfactants, maintaining the advantages of a macrocyclic platform.

Macrocyclic *p*-tert-butylthiacalix[4]arene was chosen as a platform for modification with sulfobetaine fragments to increase the stability of protein drugs. Interest in these macrocycles is due to the presence of several binding sites: macrocyclic cavity, amide and betaine fragments, while remaining electroneutral in the physiological environment. Human serum albumin was taken as widely characterized transport protein. The high hydrophilicity of betaine molecules in combination with the hydrophobicity of the macrocyclic fragment can have a synergistic effect on the stability of protein molecules, since protein folding occurs mainly due to hydrophobic and electrostatic interactions, hydrogen bonds, and various stereoisomers will allow control of protein self-assembly. In this work, we presented a synthetic approach to new tetrasubstituted water-soluble derivatives of *p*-tert-butylthiacalix[4]arenes containing sulfobetaine moieties and an assessment of the influence of the stereoisomeric form of the macrocyclic platform (*cone*, *partial cone* and *1,3-alternate*) on the reactivity of their precursors with 1,4-butanediol. The ability of target compounds to form stable nanosized associates with a model protein (HSA) was studied with an emphasis on how sulfobetaine-substituted macrocycles in different stereoisomeric forms can affect the thermostability of the model protein. This study was aimed at the synthesis of compounds capable of protecting the structure of the protein and preserving its properties under biological conditions.

The self-assembly with biopolymers was shown to occur in a selective fashion. It is only *partial cone*/HSA systems that a monodisperse system with an associate size of 7 nm and a low polydispersity index were formed. The *cone* stereoisomer destabilizes the system, which is reflected in its monodispersity.

The work was supported by Russian Science Foundation (№18-73-10094), <https://rscf.ru/project/18-73-10094/>

Synthesis of spiromethanofullerene from bromocamphor

Markin G.V.¹, Ketkov S.Yu.¹, Lukoyanov A.N.¹, Lopatin M.A.¹, Belikov A.A.¹
¹Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
 Nizhny Novgorod, Russia
 E-mail: mag@iomc.ras.ru

C₆₀ reacts with 3-bromocamphor (**1a**) and KOH in ortho-dichlorobenzene to form methanofullerene - 4,7,7-trimethylspiro[bicyclo[2.2.1]heptane-2,1'-cyclopropana[2',3':1'',9'']fulleren]-3-one (**2a**) purified by chromatography on silica gel with eluent decaline : C₆H₆ (15:1, red fraction). UV-Vis spectrum of the **2a** contains absorption bands with maxima at 432, 493 nm, which are typical for products of 1,9 cycloaddition to C₆₀ with cyclopropane ring. The ¹³C NMR spectrum (C₆D₆) contains signals in the region of 140.7 – 145.5 ppm related to the sp² carbon atoms of the C₆₀ cage and the singlet at 209.50 ppm belonging to the C=O group. Quaternary carbon atoms C-9'', C-1'', C-4, C-2, C-7 have signals at 79.44, 74.48, 67.68, 69.11, 54.03ppm. In the ¹³C - ¹H correlation spectrum (C₆D₆) the proton resonances at δ_H = 0.78, 1.07, 1.21ppm correlated with the carbon signals at δ_C = 18.49, 9.56, 20.04ppm were assigned to the CH₃ groups at 7, 7 and 4 position respectively. The methine proton signal δ_H = 2.80ppm correlated with the carbon δ_C = 47.77ppm. Methylene groups carbon resonances δ_C = 25.65, 30.74 correlated with the proton signals δ_H = 1.85, 1.98 and 1.57, 1.63ppm respectively. The totality of the data obtained confirms structure **2a**.

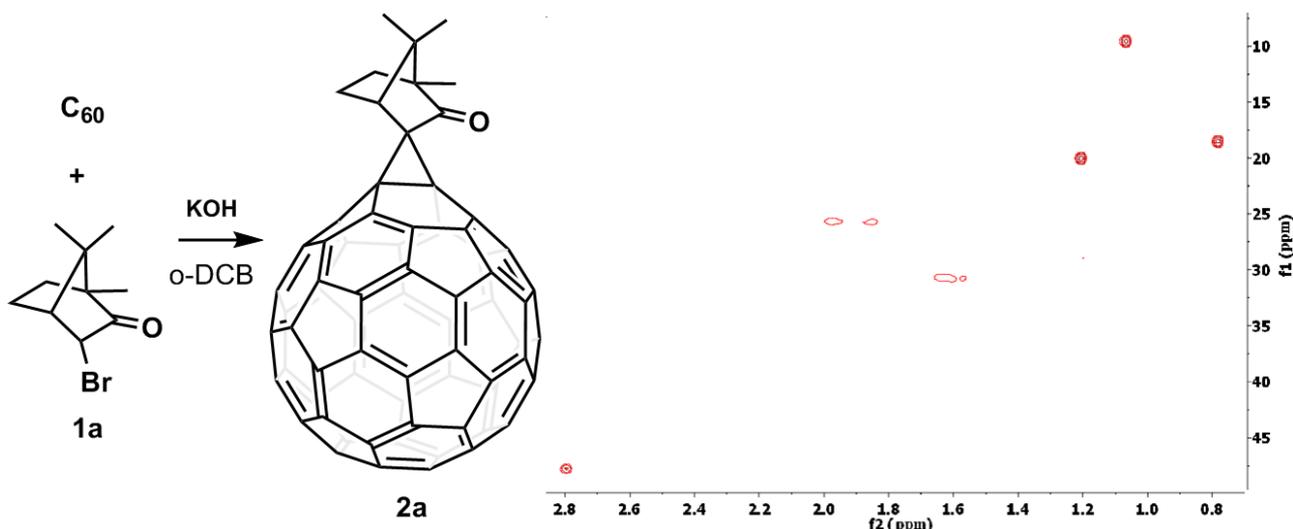


Fig. 1. Synthesis of fullerene **2a** and its ¹³C - ¹H correlation spectrum in C₆D₆.

The work was carried out use "Analytical Center of the IOMC RAS", "Ensuring the development of the material and technical infrastructure of the centers for collective use of scientific equipment "(RF----2296.61321X0017, N 075-15-2021-670) and in the framework of the Russian state assignment.

In silico studies of copper(II) Schiff base complexes

Panova E.V.¹, Safin D.A.^{1,2}

¹University of Tyumen, Tyumen, Russia

²Scientific and Educational and Innovation Center for Chemical and Pharmaceutical Technologies, Ural Federal University Named After the First President of Russia

B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russian

E-mail: elizaveta.v.panova99@gmail.com

This work is a continuation of the study of copper(II) complexes [Cu(L^I)₂] (**1**) и [Cu(L^{II})₂] (**2**) (HL^I = N-cyclohexyl-3-methoxysalicylideneimine, HL^{II} = N-cyclohexyl-3-ethoxysalicylideneimine) in which the following were described: synthesis, crystal structure, optical properties and potential biological activity [1].

The structures of the metal complexes were optimized in gas phase by the DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)/LANL2DZ basis. According to the values of the energy gap $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (Fig.1), the reactivity of the studied compounds was evaluated and the values of global descriptors were calculated as shown in Table 1.

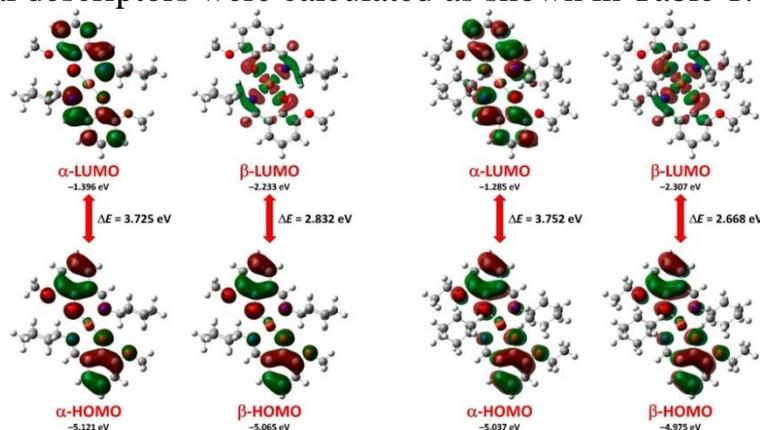


Fig. 1. The HOMO and LUMO of **1** (left) and **2** (right) for **1** (left) and **2** (right)

Table 1. HOMO and LUMO, gap value, descriptors for compounds **1** and **2**

Parameter	$\alpha-1$	$\beta-1$	$\alpha-2$	$\beta-2$
E_{HOMO} (eV)	-5.121	-5.065	-5.037	-4.975
E_{LUMO} (eV)	-1.396	-2.233	-1.285	-2.307
$\Delta E_{LUMO-HOMO} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (eV)	3.725	2.832	3.752	2.668
Ionization energy, $I = -E_{HOMO}$ (eV)	5.121	5.065	5.037	4.975
Electron affinity, $A = -E_{LUMO}$ (eV)	1.396	2.233	1.285	2.307
Electronegativity, $\chi = (I + A)/2$ (eV)	3.259	3.649	3.161	3.641
Chemical potential, $\mu = -\chi$ (eV)	-3.259	-3.649	-3.161	-3.641
Global chemical hardness, $\eta = (I - A)/2$ (eV)	1.863	1.416	1.876	1.334
Global chemical softness, $S = 1/(2\eta)$ (eV ⁻¹)	0.268	0.353	0.267	0.375
Global electrophilicity index, $\omega = \mu^2/(2\eta)$ (eV)	2.850	4.702	2.663	4.969
Maximum additional electric charge, $\Delta N_{max} = -\mu/\eta$	1.750	2.577	1.685	2.729

References

[1] Panova E.V., Voronina J.K., Safin D.A. // Pharmaceuticals. – 2023. – Vol. 16, № 286.

Decasubstituted pillar[5]arenes with *L*-phenylalanine fragments for stabilizing colloidal systems containing cyclosporine A

Sultanaev V.R., Yakimova L.S., Nazarova A.A., Stoikov I.I.

A.M. Butlerov Chemistry Institute, Kazan Federal University, Kazan, Russia

E-mail: vildan_sultanaev@mail.ru

Natural cyclosporine A (CsA) is a drug, a potent immunosuppressant. It acts selectively and reversibly on T-lymphocytes, and inhibits mitochondrial pore opening in pathological conditions (stroke, brain injury, neurodegenerative diseases, muscular dystrophy, etc.). However, this molecule has a large number of side effects, poor water solubility and is sensitive to the polarity of the microenvironment and the growth agent. To address these shortcomings, the macrocyclic pillar[5]arene platform is the most attractive due to its ability to self-assemble, encapsulate substrates, and stabilize colloidal solutions [1].

In this work, decasubstituted pillar[5]arenes containing amino acid fragments of *L*-phenylalanine and various substituents (methyl and ethyl) at the quaternary nitrogen atom were synthesized. The cytotoxicity against cancer cell lines (MCF-7, PC-3, and HSF) and the transfection ability of the intercalating agent in MCF-7 cells of the synthesized pillar[5]arenes were investigated. The formation of different types of architectures by the synthesized pillar[5]arene derivatives was confirmed by two-dimensional ^1H - ^1H NOESY NMR, IR spectroscopy, DLS and TEM methods. It was shown that the macrocycle with ethyl substituent is prone to the formation of nano-sized particles in water ($d=132$ nm, $\text{PDI}=0.19\div 0.01$).

Associates based on pillar[5]arene with methyl substituents and CsA form stable spherical particles with size of $266\div 8$ nm ($\text{PDI}=0.04\div 0.02$, $\zeta=-22\div 4$ mV) according to DLS and TEM methods. Using molecular docking, the formation of more stable CsA based associates involving the macrocycle with methyl moieties was confirmed. These stabilizations are influenced by hydrogen bonds between amino acid groups, benzene rings of pillar[5]arene and the isopropyl group belonging to *N*-methylvaline and to valine residues of CsA. Moreover, rotaxane-type complexes were observed with the participation of two long-chain substituents of the pillar[5]arene which were threaded through a CsA macrocycle. This resulted in additional stabilization of the complex with the hydrogen bonds between C=O and N-H groups of two molecules.

These results may be useful in the development of approaches for the packaging of drug molecules and the stabilization of colloidal systems of important therapeutic agents.

The work was supported by Russian Science Foundation (№ 18-73-10094), <https://rscf.ru/project/18-73-10094/>

References

[1] Sathiyajith C., Shaikh R.R., Han Q., Zhang Y., Meguellati K., Yang Y.W. // Biological and related applications of pillar[n]arenes. *Chemical Communications*. 2017. V. 53(4). P. 677-696.

Исследование оптических, магнитных и ионообменных свойств МОКП на основе кобальта (II) и N,N'-диоксида диазабицикло[2.2.2]октана

Абашеева К.Д.^{1,2}, Демаков П.А.¹

¹*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
E-mail: k.abasheeva@g.nsu.ru*

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой уникальный класс материалов, получаемых в результате самосборки из металлических центров и органических лигандов. Одним из примечательных аспектов химии МОКП является возможность молекулярного и структурного дизайна, открывающая перспективы создания материалов с заданными физическими свойствами, такими как магнитные, оптические, каталитические.

Алифатические N,N'-диоксиды являются редким классом лигандов, перспективным за счет высокой жесткости по Пирсону и конформационной гибкости. Подобный тип мобильности лиганда позволяет получать широкое разнообразие соединений с варьируемыми характеристиками пористости, топологией и размерностью решетки. В данной работе представлены 9 соединений на основе Co^{2+} и N,N'-диоксида 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (odabco) [1, 2], 4 из которых содержат заряженную координационную сетку. Кристаллические структуры МОКП были получены методом РСА, их фазовая и химическая чистота доказаны методами РФА, СНН, ТГ и ИК-спектроскопии. Для ряда соединений были записаны спектры диффузного отражения (ДО), установлена зависимость характеристик ДО от мягкости терминальных лигандов. Для соединений с потенциальной структурной динамикой, либо с короткими расстояниями между металлоцентрами, были проведены измерения намагниченности в интервале температур 1,77–300 К.

Для слоистого $[\text{Co}_2(\text{odabco})_5(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_3 \cdot 3,65\text{H}_2\text{O}$, содержащего катионную координационную сетку, была исследована возможность замещения гостевых нитрат-анионов. Показана селективность и обратимость процесса адсорбции иодид-анионов из раствора. Методом РСА установлены позиции иодид-анионов после замещения. Методом РФА показано, что включение иодид-анионов в полости катионного каркаса стабилизирует структуру, что может быть использовано для эффективной адсорбции различных радиоактивных изотопов иода из растворов.

Работа выполнена в рамках проекта МОН РФ № 121031700321-3).

Список литературы

[1] L. Chen, Q. Ji, X. Wang, Q. Pan, X. Cao, G. Xu, *CrystEngComm*, **2017**, 19(39), 5907

[2] K.D. Abasheeva, P.A. Demakov, E.V. Polyakova, A.N. Lavrov, V.P. Fedin, D.N. Dybtsev, *Nanomaterials*, **2023**, 13(20), 2773

Металлсодержащие каталитические системы на основе замещенных диэтилентриаминов: синтез, структура, исследование каталитических свойств

Агаева М.У.^{1,2}

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

²*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии
наук, Москва, Россия*

E-mail: milaneagayeva@gmail.com

Полилактид, поликапролактон, поликарбонат и др. биоразлагаемые синтетические полимеры, а также их сополимеры активно изучаются последние десятилетия. Они широко используются в самых разных областях: от упаковки до скаффолдов для тканевой инженерии и наночастиц для адресной доставки лекарств [1]. Также для улучшения характеристик известных полимеров особенно для использования в медицине не менее актуальной задачей является синтез сополимеров. В промышленности основной метод получения данных полимеров является полимеризация с раскрытием цикла под действием инициаторов, представляющих собой комплексы металлов. Инициаторы являются ключевым звеном в рамках рассмотрения кинетики полимеризации и свойств образующихся полимеров. Прежде всего, они определяют скорость реакции, которая напрямую зависит от активности инициатора, и контроля протекания полимеризации. Подбор инициаторов для синтеза поликапролактона, полилактида, поликарбоната и особенно их сополимеров является важной задачей.

Целью данной работы является синтез, комплексов Al, Sn, Zn, на основе N-замещенных диэтилентриаминов, исследование каталитической активности синтезированных соединений в полимеризации и в сополимеризации циклических сложных эфиров.

Нами было синтезировано 18 комплексов Al, Sn, Zn, на основе лигандов NNN типа с варьированием заместителей. Полученные комплексы были охарактеризованы методами ЯМР ¹H и ¹³C, ¹¹⁹Sn, некоторые методом РСА. Каталитическая активность комплексов была исследована в реакциях полимеризации с раскрытием цикла ε-капролактона, а также комплекс Al был использован в реакции сополимеризации замещенного карбоната и L-лактида.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00391).

Список литературы

[1] Ma, P.X. // *Materials Today*. 2004. Т. 7. С. 30–40.

Синтез органических амидинов в координационной сфере циркония

Акишкина Ю.А.¹, Андреев М.В.², Бурлаков В.В.²

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

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

E-mail: juli2akishkina@gmail.com

Одним из актуальных вопросов современной химии является исследование реакционной способности металлоценов 4 группы. Так, взаимодействием прекурсоров ацетиленовых комплексов металлоценов с нитрилами было получено большое количество различных пиридинов, пиридонов и металлаза-циклопентадиеновых комплексов [1]. Несмотря на значительные успехи, исследования в данной области продолжают приносить неожиданные результаты и представляют собой большой научный интерес. Недавно нами было найдено, что взаимодействие прекурсоров ацетиленовых комплексов с двумя молекулами нитрилов приводит к образованию бициклических амидиновых комплексов [2]. При этом реакция протекает в две стадии с образованием сначала пятичленных металла-азапентадиенов. Дальнейшее присоединение к ним второй молекулы нитрила приводит к получению амидиновых металлациклов. После чего, в результате проведения реакции протолиза, может быть выделен органический амидин.

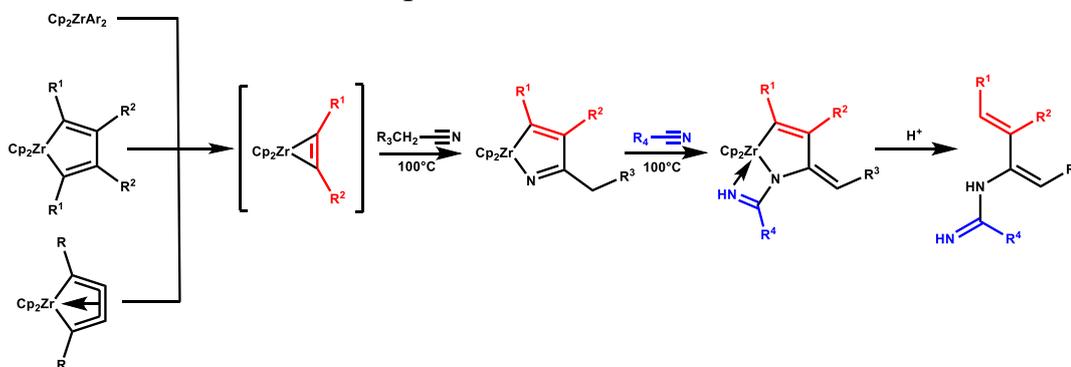


Рис. 1. Взаимодействие прекурсоров ацетиленовых комплексов с нитрилами

Таким образом, разработанный нами синтетический подход можно применить для создания большого числа сложных органических амидинов в координационной сфере циркония.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-73-00326).

Список литературы

- [1] T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li, H. Wang, Y. Kondo, M. Yamanaka, K. Nakajima, M. Kitora. // J. Am. Chem. Soc. 2002. Т. 124, с. 5059-5067.
[2] Andreev Maxim V., Akishkina Iuliia A., Bogdanov Vyacheslav S., Aysin Rinat R., Dolgushin Fedor M., Burlakov Vladimir V. // Organometallics. 2023. Т. 42, с. 1115-1124.

Синтез и структурное исследование комплексов иттербия и гольмия с глицином

Аль-Карави А.М., Князев А.В., Диаалдаин Х.М., Алахмад А.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: muvafak@bk.ru

Аминокислотные лиганды способны связывать ионы лантаноидов, образуя димерные, полимерные или кластерные соединения. Нами впервые синтезирован и идентифицирован координационный комплекс иттербия с глицином формулой $[\text{Yb}(\text{Gly})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, слева). Комплекс получен в виде монокристалла в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $C 2/c$. Ранее в нашей группе был открыт координационный комплекс перхлората гольмия с глицином - $[\text{Ho}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ (рис. 1, справа), который наиболее приближен по структуре к рассматриваемому комплексу с иттербием и кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой $P \bar{1}$ [1].

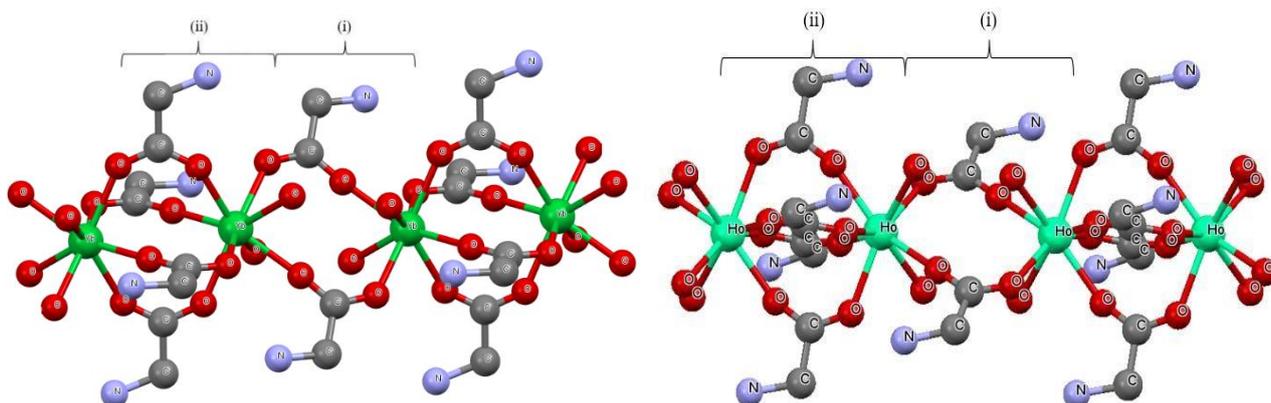


Рис. 1. Структура $[\text{Yb}(\text{Gly})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где (i) - двойной бидентатный мостик $(\mu^2-\eta^1\eta^1)_2$, а (ii) - четверной бидентатный мостик $(\mu^2-\eta^1\eta^1)_4$ (слева), структура $[\text{Ho}(\text{Gly})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$, где (i) - двойной бидентатный мостик $(\mu^2-\eta^1\eta^1)_2$, а (ii) - четверной бидентатный мостик $(\mu^2-\eta^1\eta^1)_4$ (справа).

Комплексы представляют собой одномерные полимерные структуры с чередующимся двойным и четырехкратным бидентатным мостиковым соединением, отличающиеся типом кристаллической решетки. Вероятно, что молекула воды во внешней структуре комплекса с Yb, образующая водородные связи способствует повышению порядка кристаллической решетки монокристалла.

Список литературы

[1] Алахмад А. Исследование структуры и физико-химических свойств координационных соединений лантаноидов с глицином: диссертация канд. хим. наук. // Алахмад Али. – НН., 2021. С. 158.

Выбор оптимальных условий синтеза металлоорганических полимеров типа MIL-100(Fe) на основе рентгенографических данных

Анистратов Н.А.¹, Зайцева Ю.М.¹, Муштаков А.Г.¹, Маркова Е.Б.¹

¹Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва, Россия

E-mail: anistratov.2013@mail.ru

Металлоорганические каркасные структуры (Metal-organic frameworks; MOFs) продолжают привлекать внимание исследователей из-за своих уникальных свойств (сорбционных, каталитических, физико-химических и др.), не имеющих аналогов среди других групп соединений. Специфика строения MOFs - каркас из органических молекул-линкеров разной природы с ионами (кластерами) металлов практически всех элементов таблицы Д.И. Менделеева и внекаркасным пространством. Фазы типа MIL-100 отличаются большими значениями параметров ячейки, удельной поверхности, размерами пор. Состав и строение MOFs, а отсюда и функциональные свойства, зависят от метода (условий) синтеза: pH, температура, давление, длительность процесса; растворитель, прекурсоры. Цель работы – установление влияния условий синтеза MOFs на основе ионов железа и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (H₃(BTC)) на образование структуры MIL-100. Образцы FeBTC получены модифицированным гидротермальным методом в открытом реакторе при комнатной температуре с варьированием pH среды, Fe²⁺-прекурсора, добавлением по каплям 1М растворов NaOH и CH₃COOH; введение кислот HCl и H₂SO₄ запланировано для предотвращения перехода Fe²⁺→Fe³⁺ (Таблица 1).

Таблица 1. Варьируемые параметры получения образцов FeBTC

Образец	Fe-прекурсор	pH	Кислота
FeBTC-1	FeCl ₂ ×4H ₂ O	5.69	–
FeBTC-2	FeCl ₂ ×4H ₂ O	12.00	–
FeBTC-3	FeCl ₂ ×4H ₂ O	5.89	–
FeBTC-4	FeCl ₂ ×4H ₂ O	6.35	38% HCl
FeBTC-5	FeSO ₄ ×7H ₂ O	2.47	98% H ₂ SO ₄
FeBTC-6	FeSO ₄ ×7H ₂ O	5.49	98% H ₂ SO ₄

Рентгенофазовый анализ свидетельствует об однофазности образцов FeBTC-1,3,4,6, принадлежности их к типу MIL-100 с Fe³⁺ (пр. гр. Fd3m, Z=68) с параметрами ячейки $a=73.26\text{Å}$, 73.42Å , 72.70Å , 74.12Å и средними размерами областей когерентного рассеяния $D=37.4\text{нм}$, 61.1нм , 56.7нм , 62.6нм , соответственно. Разные параметры ячейки указывают на отличающийся состав фаз в рамках одной структуры, а разный размер кристаллитов - на разную степень кристалличности образцов. Образцы FeBTC-2 и FeBTC-5 оказались неоднородными. Таким образом, синтез образцов FeBTC с максимальным и минимальным значениями pH привел к получению неоднородных образцов вне зависимости от состава прекурсора. Добавление кислот не способствовало сохранению формального заряда ионов железа Fe²⁺.

Реакция Дильса-Альдера бис-фуриланилинов с электронодефицитными алкинами

Аннадурдыева С., Буркин Г.М., Зайцев В.П., Левина А.Е.
 Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
 E-mail: sel.annadurdyeva@gmail.com

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.

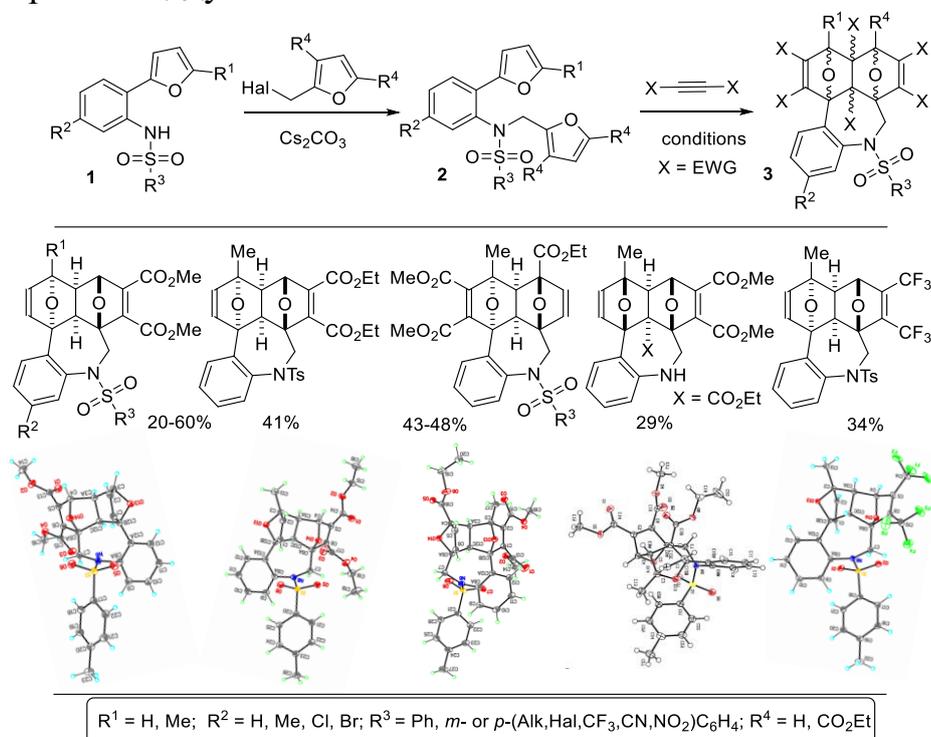


Схема 1. Схема двойного [4+2] циклоприсоединения электронодефицитных алкинов к бис-фуранам **2**

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.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-00127).

Список литературы

- [1] Borisova K., et al. // ChemCommun. 2018.Vol. 54.P. 2850-2853.
 [2] Borisova K.K., , et al. // J Org Chem. 2018.Vol. 83.P. 4840-4850.

Азотсодержащие хелатные катализаторы реакции метатезиса олефинов

Антонова А.С., Васильев К.А., Волчков Н.С., Логвиненко Н.А., Полянский К.Б.,
Зубков Ф.И.

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
E-mail: 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, 2].

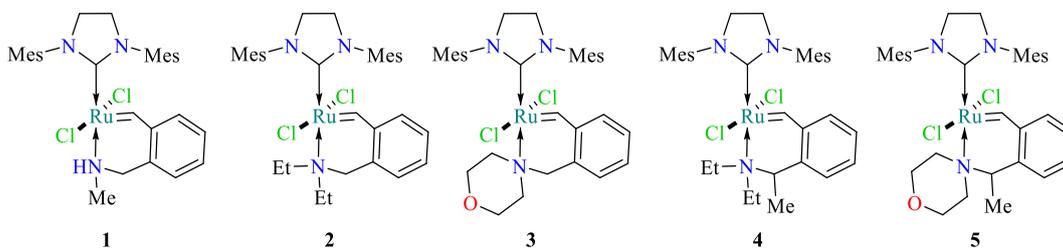


Рис. 1. Полученные азотсодержащие шестичленные хелаты типа Ховейды-Граббса

Было показано, что с увеличением стерического объёма заместителей как при донирующем атоме азота, так и бензильном положении хелатирующего лиганда увеличивается каталитическая активность (рис. 2).

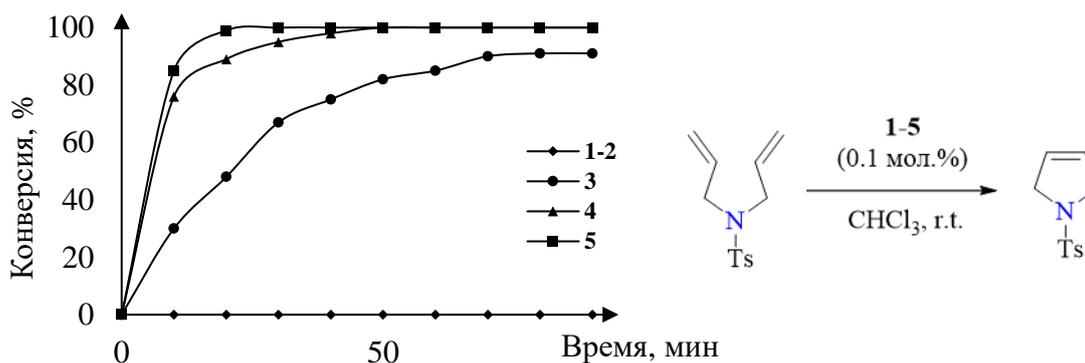


Рис. 2. Кинетические кривые (слева) модельной реакции метатезиса олефинов с образованием цикла (справа) в присутствии катализаторов 1-5.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-23-00490)

Список литературы

- [1] Kumandin P. A. и др. // *Organometallics*. 2020. Т. 39. № 24. С. 4599–4607.
[2] Vasilyev K. A. и др. // *Molecules*. 2023. Т. 28. № 3. С. 1188.

Реакция [3+3]-аннелирования алкилнитронатов и винилдиазоацетатов как подход к синтезу новых производных 1,2-оксазинов

Антонова Ю.А., Таболин А.А.

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

E-mail: julantonova24@gmail.com

Разработка новых методов получения азот-кислородных гетероциклов является важной задачей для органической химии. Эффективный подход к ее решению основан на использовании реакций циклоприсоединения с участием гетероатомных диполей. Данная работа посвящена исследованию реакции [3,3]-аннелирования алкилнитронатов и винилдиазоацетатов для синтеза новых производных 1,2-оксазинов [1]. Хорошо изучено участие алкилнитронатов **1** в роли 1,3-диполей в реакции [3+2]-циклоприсоединения, однако сочетание нитронатов с другими 1,3-диполями и их эквивалентами до сих пор имело ограниченное применение. Известно, что под действием солей Rh(II) винилдiazосоединения **2** способны образовывать винилкарбеноиды **A** (рис. 1, (1)). Обнаружено, что реакция винилкарбеноидов **A** с алкилнитронатами **1** приводит к образованию продуктов аннелирования – нитрозоацеталам **3**, содержащим реакционноспособный фрагмент O–N–O и активированную двойную связь. В реакцию успешно вовлечен ряд алкилнитронатов **1** и получена серия циклоаддуктов **3** в виде единственных диастереомеров. Установлено, что в основных условиях нитрозоацетали **3** претерпевают перегруппировку с отщеплением воды, приводящую к образованию *N*-алкоксипирролов **4** (рис. 1, (2)). В результате *one pot* последовательности [3+3]-аннелирования/дегидратации получена серия пирролооксазинов **4** из алкилнитронатов **1**. Структуры производных 1,2-оксазинов **3a** и **4a** подтверждены данными рентгеноструктурного анализа.

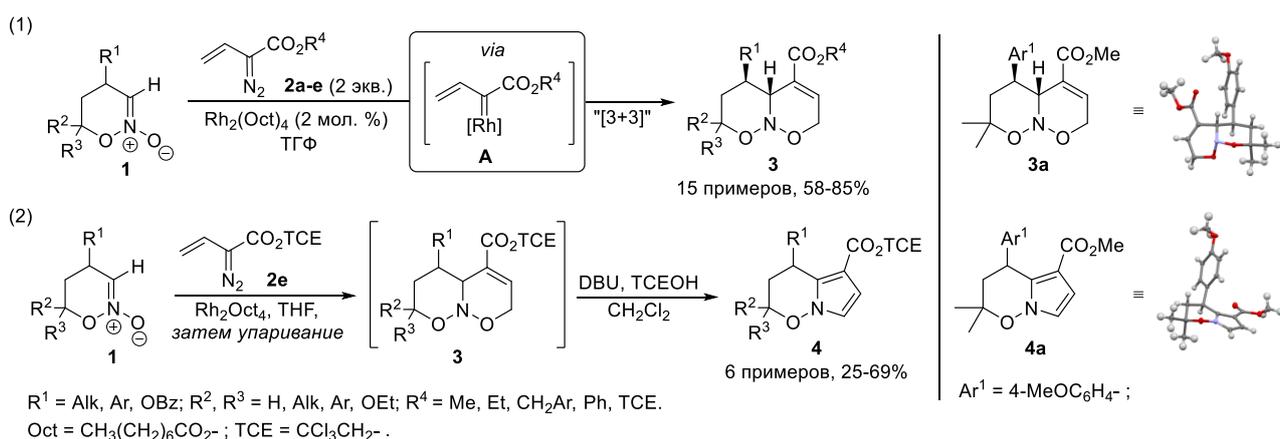


Рис 1. Синтез нитрозоацеталей **3** и пирроло[1,2-*b*][1,2]оксазинов **4**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-10011).

Список литературы

[1] Antonova Yu.A., Nelyubina Yu.V., Ioffe S.L., Tabolin A.A. // *Molecules*. 2023. Т. 28, С. 1-22 (№ 3025).

Синтез, структура и каталитическая активность каркасных медьсилсесквиоксанов с ацетатными лигандами

Артеев И.С.^{1,2}, Биляченко А.Н.¹, Шульпина Л.С.¹, Хрусталеv В.Н.³

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

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

³Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва,
Россия

E-mail: vanya14v38@gmail.com

Каркасные металлорганосилоксаны (КМОС) — обширное семейство координационных соединений с силсесквиоксанными лигандами $(\text{RSiO}_2)_n$. Си-содержащие КМОС представляют интерес благодаря своим каталитическим свойствам, в частности, в реакции гомогенного окисления алканов пероксидом водорода [1].

В настоящей работе описывается подход к синтезу КМОС с ацетатными лигандами. Данный подход основан на взаимодействии полученного *in situ* силанолята щелочного металла с ацетатом меди (II). Было установлено влияние растворителя на геометрию образующегося соединения, что позволило получить семейство из 4 соединений, в частности, соединение **1**, в котором силоксановый лиганд состоит из двух конденсированных Si₄-циклов (рис. 1).

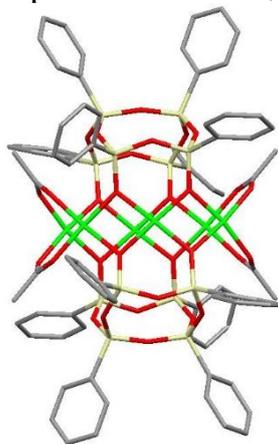


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **1**.

Одно из соединений семейства показало каталитическую активность в гомогенной реакции окисления циклогексана пероксидом водорода с выходами продуктов окисления в 30%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (РФФ-22-13-00250).

Список литературы

[1] Cage-like metallasilsesquioxanes in catalysis: A review / M.M. Levitsky, A.I. Yalymov, A.N. Kulakova [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. — 2017. — Vol. 426, Part B. — P. 297–304.

Разработка эффективного способа алкенолиза метилолеата

Афанасьева А.В.¹¹Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики",
Москва, Россия

E-mail: avafanaseva_2@edu.hse.ru

Снижение доступности ископаемого органического сырья побуждает ученых искать альтернативные источники нефтехимических продуктов. Из существующего числа каталитических превращений - метатезис интенсивно исследуется с точки зрения превращения возобновляемого сырья в полезные олеохимические продукты. Алкенолиз (кросс-метатезис с олефинами) метилолеата, приводит к образованию ценных продуктов (рис. 1), которые в промышленности сейчас используются для получения синтетических масел IV группы и поверхностноактивных соединений для нефтедобывающей отрасли. Нашей задачей стало исследование реакции кросс-метатезиса метилолеата с различными олефинами, бутеном-1 и гексеном-1, с целью разработки эффективного метода получения децена-1, высших олефинов и метиловых эфиров из растительного сырья.

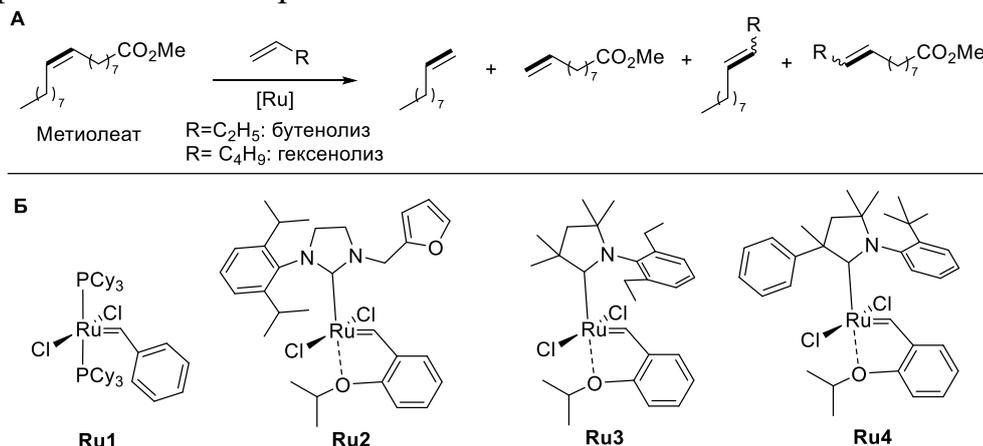


Рис.1. А) Алкенолиз метилолеата Б) Исследуемые катализаторы метатезиса

Исследованы комплексы Граббса первого поколения, а также комплексы Ховейды – Граббса второго поколения на основе несимметричного N-гетероциклического карбена и циклических алкиламинокарбена. Разработана эффективная каталитическая система метатезиса на основе комплексов Ru3 и Ru4: подобраны оптимальные соотношения олефин-метилолеат, температура, концентрация катализатора и время реакции. Впервые для комплекса Ru4 продемонстрирована его высокая активность в бутенолизе и гексенолизе метилолеата. Максимальная конверсия в гексенолизе и бутенолизе метилолеата составила более 90% при загрузке катализатора Ru4 25 ppm. В гексенолизе метилолеата при минимальной загрузке катализатора Ru4 0.5 ppm число оборотов (TON) составило 400000.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 21-73-30010.

Противогрибковые азолсодержащие моно-, сескви- и дитерпеноиды: синтез, супрамолекулярная самосборка и активность *in vitro*

Ахмедов А.А., Шурпик Д.Н., Стойков И.И., Гамиров Р.Р.

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

E-mail: naive2294@gmail.com

Грибки, такие как *Candida*, будучи условно-патогенными микроорганизмами, в основном поражают пациентов с ослабленным иммунитетом. Однако противогрибковые препараты имеют недостатки, такие как токсичность для клеток млекопитающих. В последнее время заметно возрос интерес к возможному применению натуральных альтернатив синтетическим препаратам, предназначенным для предотвращения роста и уничтожения бактерий и грибов. Терпеноиды – самая большая группа природных соединений с разнообразной структурой. Терпены и их производные обладают как фунгицидными/фунгистатическими свойствами, так и свойствами, усиливающими проникновение через кожу, что делает их идеальными кандидатами для разработки лекарственных средств в противогрибковой терапии кожных заболеваний.

В этой работе были разработаны потенциальные противогрибковые средства на основе терпеновых спиртов (рис. 1). Изучена мембранотропная активность соединений с целью подтверждения возможности их использования при лечении кожных заболеваний. Установлена связь между мембранотропной активностью и коэффициентом липофильности ($\log P$). Противогрибковую и противомикробную активность полученных соединений изучали *in vitro* на клиническом изоляте *Candida* sp., *C. albicans*, дрожжевых *S. cerevisiae*, грамотрицательных (*E. coli*) и грамположительных (*S. aureus*, *B. bifidum*) бактериях. Наибольшую чувствительность к препаратам проявили *Candida* sp. (0.0781 мг/мл) и *S. cerevisiae* (0.0049 мг/мл).

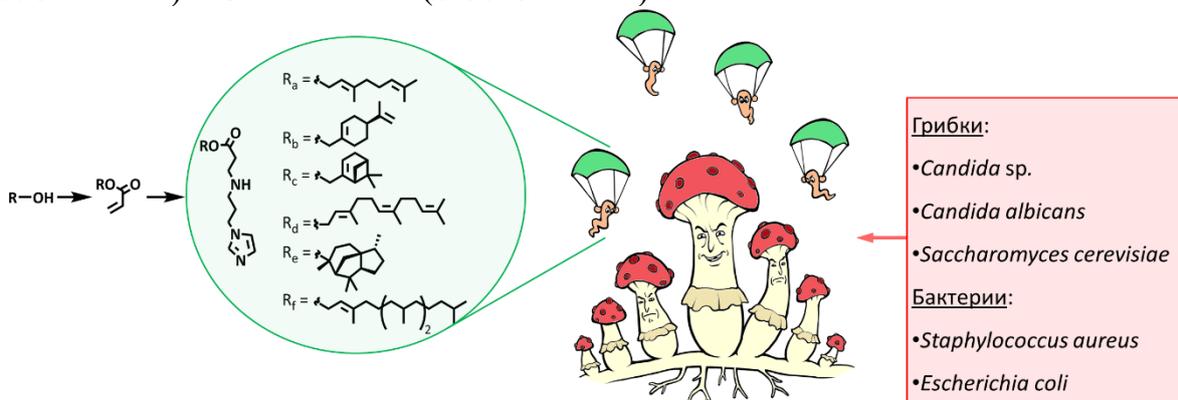


Рис. 1. Концепт синтетических азолсодержащих моно-, сескви- и дитерпеноидов как потенциальных противогрибковых средств, синтезированных в этом исследовании.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-73-00187).

Люминесцентные полимерные комплексы иридия(III). Синтез, фотофизические и цитотоксические свойства

Бабер П.О.¹, Комарова А.Д.^{2,3}, Паршина Ю.П.¹, Бочкарев Л.Н.¹

¹ Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

² Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород, Россия

³ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: pollybab@mail.ru

Синтезированы и полностью охарактеризованы новые водорастворимые полимерные комплексы иридия(III) **PIr1-PIr4** (Рис. 1), проявляющие интенсивную кислород-зависимую фотолюминесценцию (ФЛ) красного цвета.

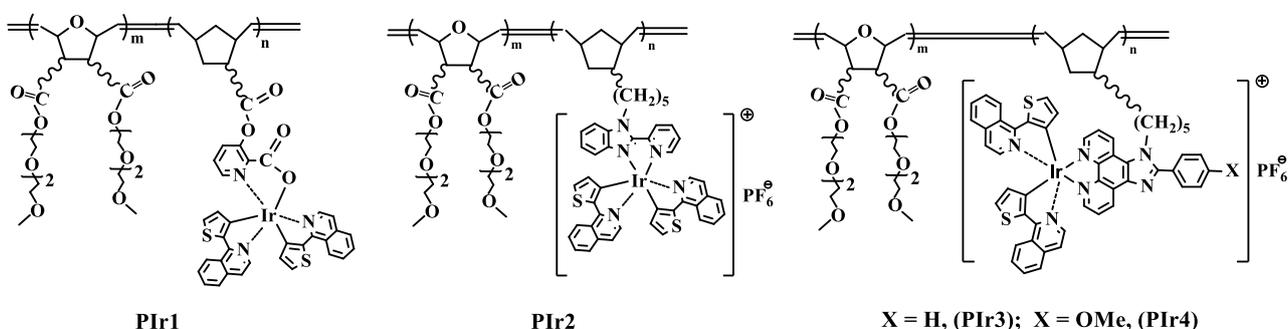


Рис. 1. Структурные формулы полимерных комплексов **PIr1-PIr4**.

Соотношение звеньев $m:n$ для полимерных комплексов **PIr1-PIr4** составляло 40:1. Соединения идентифицированы ИК-, ЯМР-спектроскопией и ГПХ. Спектры фосфоресценции полимерных комплексов содержат широкие полосы с максимумами в области 635-645 нм, обусловленные переходами с переносом заряда с металла на лиганд (³MLCT), смешанными с переходами с переносом заряда с лиганда на лиганд (³LLCT) в иридийсодержащих фрагментах, связанных с полимерной цепью. Квантовые выходы ФЛ полимерных комплексов в дегазированных растворах CH_2Cl_2 и H_2O составляют 11.7-5.6% и 6.8-3.2%. В аэрированных растворах CH_2Cl_2 и H_2O квантовые выходы уменьшаются соответственно в 6-11 раз и в 1.5-2 раза.

Методом МТТ-теста установлено, что полимерные комплексы **PIr1-PIr4** проявляют низкую цитотоксичность ($IC_{50} > 100$ мкМ) по отношению к клеткам СТ26 (колоректальный рак мыши) и НСТ116 (колоректальный рак человека). Интенсивная кислород-зависимая фосфоресценция и низкая цитотоксичность позволяют рассматривать полимерные комплексы **PIr1-PIr4** как потенциальные оптические сенсоры кислорода в живых клетках и тканях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, (проект № 23-15-00294).

Синтез, структура и устойчивость Со-МОФ

Баранникова К.А.¹, Карасёва А.А.¹, Филиппов Д.В.¹, Вашурин А.С.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

E-mail: krivenko.ks.25@gmail.com

Цель работы – синтез высокопористых каркасных структур на основе кобальта (II) и 4(5)-метилимидазола, определение их основных параметров и проверка стабильности образцов полученной каркасной структуры в растворах солей редкоземельных металлов различной концентрации.

В ходе работы синтезированы образцы Со-МОФ. Получены изотермы низкотемпературной адсорбции азота в порах Со-МОФ (рис.1).

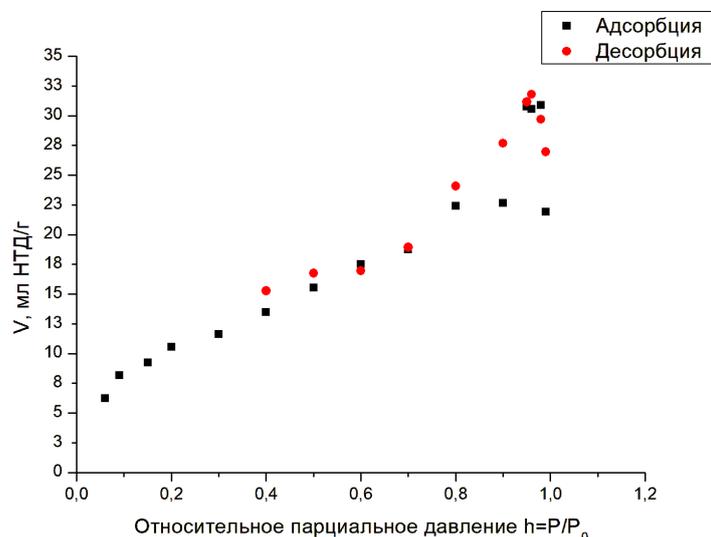


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота в порах Со-МОФ

В результате обработки полученных данных найдены параметры пористой структуры синтезированных имидазольных каркасов.

Получена информация о составе и строении поверхностных слоёв Со-МОФ с помощью СЭМ. Проведены опыты по оценке устойчивости полученных материалов в растворах хлорида самария (III). Установлен конкурентный механизм сорбции ионов Sm^{3+} и Co^{2+} . Показано, что полученные образцы стабильны в растворе хлорида самария (III) только при концентрации менее 0.05 моль/л.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-73-10158.

Окисление циклогексена пероксидом водорода в присутствии иерархических титаносодержащих силикалитов

Баринов Д.С., Чужайкин И.Д.

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

E-mail: dimka.barinov125@yandex.ru

Одним из широкоприменяемых катализаторов селективного жидкофазного окисления является силикалит титана-1. Благодаря титановым центрам в своей структуре, данный катализатор позволяет эффективно окислять органические субстраты пероксидом водорода.

Целью данной работы является изучение влияния размера темплата, применяемого для синтеза титаносодержащих силикалитов (ИТС), на каталитическую активность данных образцов в процессе окисления циклогексена. В качестве темплатов использовали: тетрабутиламмоний гидроксид (ТБАГ), тетрапропиламмоний гидроксид (ТПАГ), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ), тетраэтиламмоний бромид (ТЭАБ), тетраметиламмоний бромид (ТМАБ), дидецилдиметиламмоний хлорид (ДДАХ), додецилтриметиламмоний бромид (ДТМАБ), тетрадецилбензилдиметиламмоний бромид (ТБДАБ). Методика получения и характеристики полученных ИТС описаны в [1]. Каталитические испытания ИТС проводили в реакторе переодического действия в при 60 °С, мольное соотношение Циклогексен:ПВ = 3:1. Полученные результаты представлены в виде зависимости степени превращения от размера используемого темплата.

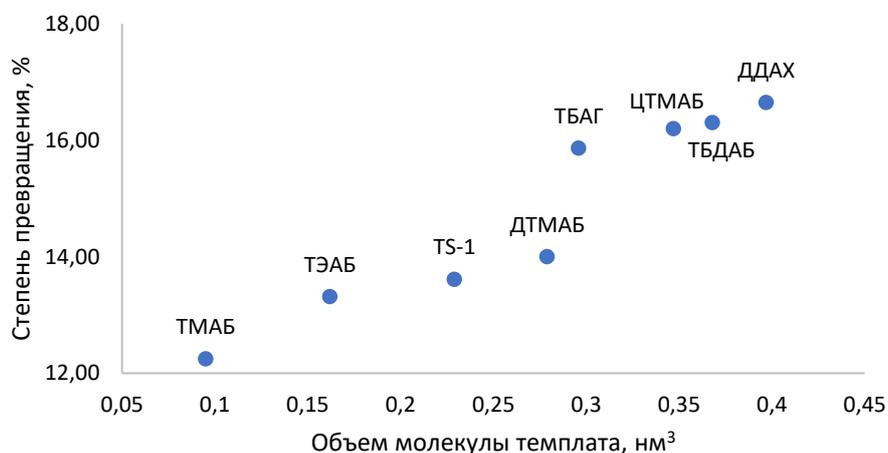


Рис. 1. Зависимость степени превращения от размера вторичного темплата.

Для значений удельной эффективности наблюдается линейный рост. Данный факт свидетельствует о том, что увеличение размера вторичного темплата приводит к образованию мезо-макропор, обладающих повышенной доступностью для объемных молекул органических веществ.

Список литературы

[1] Fedosov, A. et al.// Journal of Chemical Sciences. – 2019 – V. 131 (77). – P. 1-9.

Изучение реакции соли Аппеля с различными 4-(азол-1-илметил)-анилинами

Башкалова Е.И., Цаплин Г.В., Попков С.В.

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

E-mail: elizaveta.b01@yandex.ru

Фунгицидные препараты активно применяются в сельском хозяйстве и в медицинской химии. К примеру, к таким препаратам с системным эффектом можно отнести азолы. Множество препаратов включают в себя несколько гетероциклических элементов, что позволяет усилить фунгицидный эффект соединений.

Наша цель - создать новые азольные соединения, структура которых содержит 1,2,3-дитиазольное кольцо, так как близкие по строению соединения были нами получены ранее [1]. Они обладают высокой фунгицидной активностью, что привело к разработке новых соединений с общей формулой **3** (Рис. 1). Однако основные азольные гетероциклы, входящие в состав анилинов **2**, могут приводить к разрушению 1,2,3-дитиазольного цикла и образованию соединений **4**, которые также могут обладать высокой фунгицидной активностью.

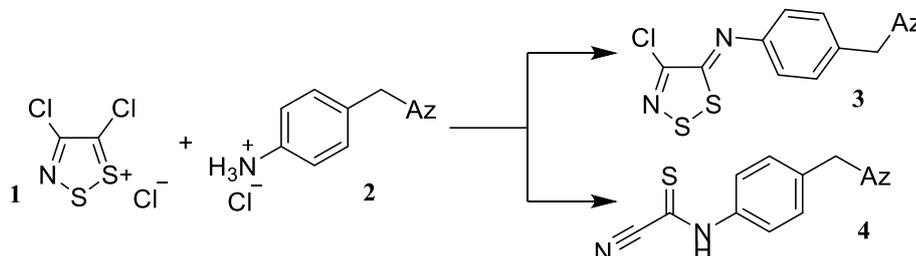


Рис. 1. Реакция соли Аппеля с 4-(азол-1-илметил)-анилинами

Взаимодействие соли Аппеля **1** с 4-(азол-1-илметил)-анилинами проводили в присутствии пиридина в хлористом метиле в атмосфере аргона при комнатной температуре. Исходную соль Аппеля **1** получали по реакции монохлорида серы с хлорацетонитрилом [2].

Механизм действия иминов **3** не известен, однако мы предполагаем, что данные соединения в ходе метаболизма грибной клетки превращаются в продукт гидролиза **4**. Была изучена фунгицидная активность *in vitro* соединений **3** и **4** по отношению к фитопатогенным грибам.

Список литературы

- [1] Цаплин Г.В., Башкалова Е.И., Алексеенко А.Л., Попков С.В.// Журнал общей химии. 2023. Т. 93. С. 1846-1853.
[2] Appel R. et al.// Chemische Berichte. 1985. V. 118. P. 1632-1643.

**Исследование в области координационных соединений нитратов
редкоземельных элементов с карбамидом, изучение промежуточных и
целевых продуктов их термического разложения**

Беттельс Е.К.¹, Савинкина Е.В.¹, Бузанов Г.А.², Кубасов А.С.², Ретивов В.М.³

¹*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА–
Российский технологический университет, Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

³*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
E-mail: elizavetabettels@yandex.ru*

Получение координационных соединений нитратов РЗЭ с карбамидом, а также изучение возможности получения наночастиц оксидов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из растворов является целью данной работы. Именно за счет возможности нахождения и окислителя и восстановителя в составе одной молекулы координационная химия занимает особое место в способе синтеза целевых продуктов методом SCS.

В настоящей работе в качестве окислителя используются нитраты ряда РЗЭ, в качестве восстановителя выбран органический лиганд – карбамид (Ur). Постановка синтеза заключается в смешении навесок $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, где $\text{Ln} = \text{Y, La-Lu}$ с карбамидом, в соотношениях 1:1 и 1:2 в системе $\text{Ln}(\text{NO}_3) - \text{Ur}$. Для гомогенизации полученной смеси в качестве растворителя использовалась вода. Выделение целевых продуктов проводилось путем изотермического выпаривания при температуре 30°C. Соотношения выбраны, опираясь на результаты работы [1], и интереса к возможности образования комплексных соединений с низким содержанием мочевины.

В системе $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$, с низким содержанием мочевины выделены комплексные соединения состава $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$, где $n=0-3$. Состав определен и подтвержден совокупностью физико – химических методов анализа (ИК-спектроскопия, СНН-анализ, рентенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный анализ (РСА)). Термическое поведение выделенных координационных соединений оценено с помощью методов ТГ–ДСК. Анализируя полученные термограммы, можно сделать вывод о том, что средний диапазон протекания SCS $\approx 310 - 450^\circ \text{C}$. Изучены промежуточные продукты термолита, среди которых образование биурета (BU) и основных нитратов лантаноидов состава LnONO_3 . Формирование оксидной фазы заканчивается около 480°C. Расчет по кривой потери массы подтверждает формирование оксидов соответствующих составов Ln_2O_3 , CeO_2 . Методом ПЭМ подтверждена наноразмерность полученных после термолита выделенных карбамидных комплексов.

Список литературы

[1] Савинкина Е.В., Караваев И.А., Понкрашина С.С., Григорьев М.С. // Журнал неорганической химии, 2023, Т.68. С. 923-929.

Особенности активации фторид-ионом катализаторов на основе циркония и гафния

Бирюков К.О.¹, Белова С.А.¹, Дудкин С.В.¹, Чусов Д.А.¹

¹Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: klim.biriukov@gmail.com

Каталитические процессы играют важную роль в современной химии, поэтому постоянно идет разработка новых катализаторов. На данный момент активно развивается подход к разработке каталитических систем, основанный на тонкой настройке лигандного окружения путем значительного усложнения и модификации лигандов. Мы решили пойти другим путем, основанном на активации простых и доступных комплексов различными добавками. Ранее в нашей лаборатории была разработана система на основе продажных фталоцианинового комплекса алюминия и ТВАТ (тетрабутиламмоний трифенилдифторсиликат), позволяющая эффективно катализировать реакцию образования циклических органических карбонатов из эпоксидов и диоксида углерода [1]. В ходе данной работы мы показали возможность аналогичной активации на металлах более поздних периодов, таких как цирконий и гафний на примере реакции каталитического раскрытия эпоксидов диоксидом углерода (рис. 1) [2]. Сами по себе комплексы циркония и гафния не проявляют каталитической активности, но при добавлении ТВАТ их активность значительно возрастает. Нам удалось установить, что гафний в ходе реакции вырывается из порфиринового комплекса в отличие от его фталоцианинового аналога, причем активности данных комплексов соответствуют активности простого тетрахлорида гафния.

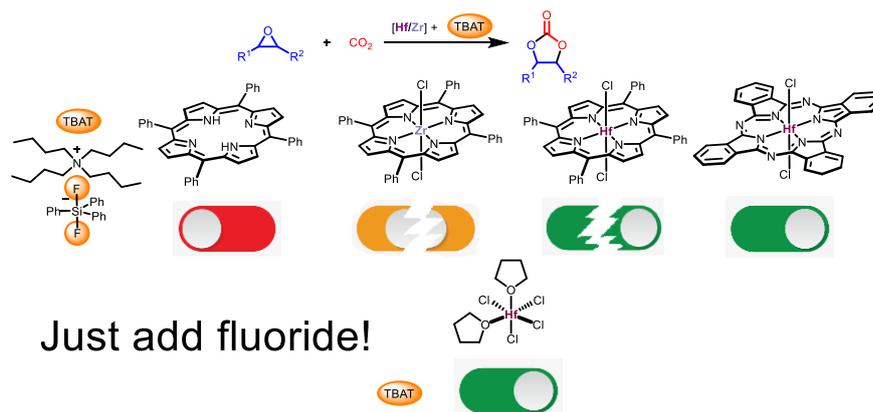


Рис. 1. Закономерности активации различных прекатализаторов ТВАТ.

Список литературы

- [1] Tsygankov A.A., Chusov D. // ACS Catalysis. 2021. V. 11. P. 13077-13084.
 [2] Biriukov K.O., Belova S.A., Dudkin S.V., Afanasyev O.I., Godovikova M., Chusov D. // Molecular Catalysis. 2023. V. 549. P. 113432.

Гидридные комплексы Yb(II), Ca(II), стабилизированные объемным карбазольным лигандом, каталитическая активность в гидросилилировании пиридинов и хинолинов

Богачев М.А.¹, Селихов А.Н.¹, Трифионов А.А.^{1,2}

¹Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

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

E-mail: mbogachev2000@gmail.com

Гидридные комплексы “тяжелых” щелочноземельных металлов и двухвалентных лантаноидов представляют собой уникальные объекты исследования ввиду их высокой реакционной способности, обусловленной наличием высоко-поляризованных связей М-Н. Карбазольная платформа кажется многообещающей для синтеза низкокоординационных гидридных комплексов за счет некоторых ее свойств, таких как донорный характер аниона, отсутствие путей для внутримолекулярной СН-активации и монодентатность.

В данной работе было синтезировано 4 объемных карбазола, различающихся стерико-электронными свойствами (*t*Bu)₂CarbHPh₂, (*t*Bu)₂CarbHAr₂ (Ar = **a** 3,5-*t*Bu₂Ph, **b** 1,3,5-*i*Pr₃Ph, **c** 1,3,5-Cy₃Ph). На базе (*t*Bu)₂CarbHAr₂ (Ar = **a** 3,5-*t*Bu₂Ph) синтезированы гидридные комплексы Yb(II) и Ca(II) [((*t*Bu)₂CarbAr₂)MН]₂ (**1**, **2**, рис.1). Насыщение координационной сферы металлов достигается за счет межмолекулярной координации молекулы толуола на металл, который выступает средой проведения реакции. Это первый пример координационно-ненасыщенных гидридов иттербия и кальция.

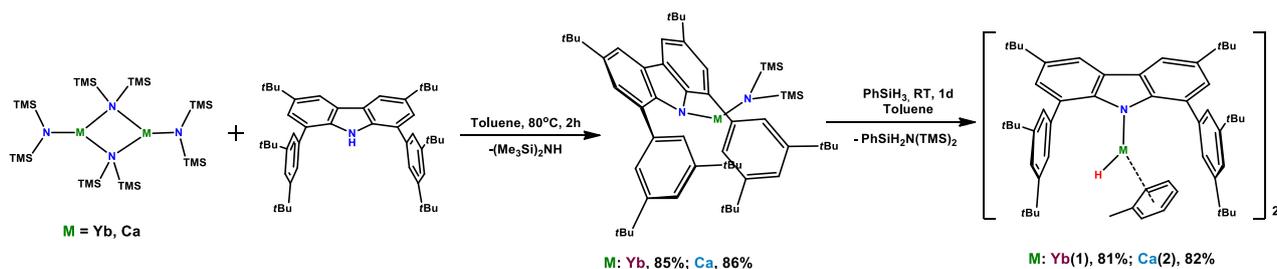


Рис.1. Синтез гидридных комплексов Yb(II) и Ca(II).

В реакциях каталитической деароматизации были исследованы взаимодействия гетероциклических субстратов с PhSiH₃ в присутствии 2 мольных % гидридных комплексов **1** и **2**. Аннелированные гетероциклы легко дают продукты присоединения силана по положениям 1,2- гетероцикла при комнатной температуре в течение 24 часов, либо при 60°C за 2 часа. При увеличении температуры до 90°C наблюдается обратное восстановление ароматичности пиридинового кольца с элиминированием исходного PhSiH₃. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-73-10148)

Синтез металлокомплексов VIIIБ группы на основе нидо-карборана и его производных

Богданова Е.В.^{1,2}, Стогний М.Ю.^{1,2}, Ануфриев С.А.¹, Сиваев И.Б.¹

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

² Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА-РТУ, Москва, Россия
E-mail: bogdanovakatte@mail.ru

Одной из задач развития химии металлокарборанов является разработка способов функционализации остова с целью введения заместителя, отвечающего требованиям той или иной области их использования.

Можно выделить два основных способа модификации данных комплексов. Первый заключается в непосредственной функционализации незамещенного комплекса (схема 1) [1, 2], а второй — в предварительной модификации лиганда до сборки самого металлокомплекса (схема 2) [3]. Использование этих подходов позволяет получать комплексы различного строения и координации лигандов с металлом-комплексобразователем.

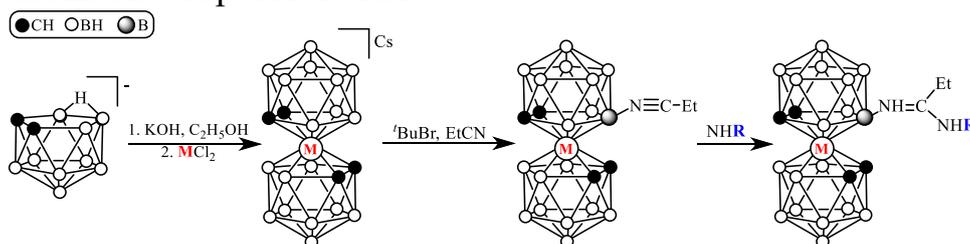


Схема 1. Получение амидиновых производных металлокомплексов на основе незамещенного нидо-карборана

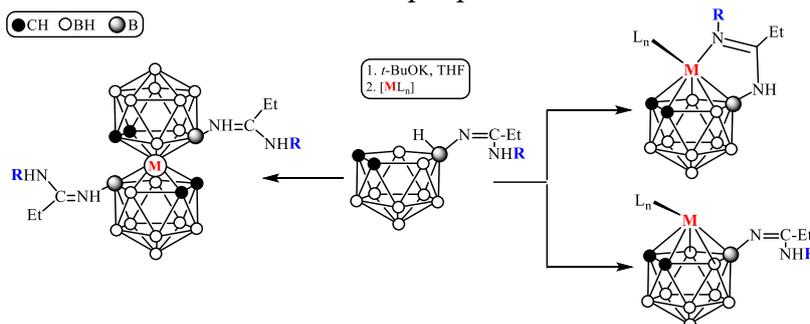


Схема 2. Получение металлокомплексов на основе нидо-карборансодержащих амидинов

В данной работе обсуждаются различные типы комплексов переходных металлов, полученных на основе незамещенного нидо-карборана [1, 2] и его производных с амидиновым фрагментом в качестве бокового заместителя [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №21-73-10199).

Список литературы

- [1] Bogdanova E. V. *et al.* // *New J. Chem.* 2020. 44, 15836 – 15848.
[2] Bogdanova E. V. *et al.* // *Molecules*, 2021, 26(21), 6544.
[3] Stogniy M. Y. *et al.* // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2022. 67(10), 1537–1544

Комплексы включения α -, β -, γ -циклодекстринов с пара-гидроксibenзойной кислотой. молекулярный докинг

Болвинова Д.А.,^{1,2} Одинцова Е.Г.²

¹Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

E-mail: bolvinova_2011@mail.ru

Циклодекстрины (ЦД) – хорошо известная группа водорастворимых молекул с гидрофильной внешней поверхностью и гидрофобной внутренней полостью, способная образовывать комплексы включения «хозяин-гость» с различными соединениями «гостями» (биологически активными соединениями) [1].

Цель работы: определить энергетически выгодные конформации комплексов включения молекулы пара-гидроксibenзойной кислоты (п-ГБК) с α -, β - и γ -ЦД с помощью метода молекулярного докинга, которые в дальнейшем будут исследоваться молекулярно-динамическим моделированием в различных средах.

Методом молекулярного докинга проведен поиск оптимального положения молекулы п-ГБК в полости α -, β - и γ -ЦД, расчет энергии связывания и основных ее вкладов. Исследование проводилось в программном пакете AutoDock 4.2 [2]. Для каждого комплекса конформация с минимальной энергией считалась наиболее стабильной. По результатам докинга молекулы п-ГБК во всех 40 вариантах всегда находились в полости ЦД, это указывает на то, что п-ГБК теоретически способна образовывать стабильные комплексы включения с ЦД. Проведенный анализ показал существование двух водородных связей между п-ГБК и ЦД, длиной около 2 Å. Согласно молекулярному докингу п-ГБК образует экзотермические комплексы 1:1 со всеми α -, β -, γ -ЦД.

Таблица 1. Основные вклады в энергию связывания ($E_{св}$): межмолекулярной ($E_{мм}$), внутренней ($E_{вн}$), свободной энергий ($E_{своб}$) и энергий вращения ($E_{вр}$).

	$E_{м}$, ккал/моль	$E_{вн}$, ккал/моль	$E_{вр}$, ккал/моль	$E_{своб}$, ккал/моль	$E_{св}$, ккал/моль
α -ЦД–п-ГБК	-4.92	0	0.89	0	-4.02
β -ЦД–п-ГБК	-4.4	0	0.89	0	-3.51
γ -ЦД–п-ГБК	-5.09	-0.01	0.89	-0.01	-4.2

Список литературы

- [1] Carneiro S.B., Costa Duarte F.I., Heimfarth L., Siqueira Quintans J., Quintans-Junior L.J., da Veiga Junior V.F., Neves de Lima A.A. // International Journal of Molecular Sciences. – 2019. – Vol. 20. – N. 642. 23 p.
 [2] Huey R., Morris G. M. // The Scripps Research Institute, USA. – 2008. – Vol. 8. – P. 54-56.

Синтез смешаннокарбоксилатных $\{Zn_2Ln_2\}$ комплексов с анионами бензойной и пентафторбензойной кислот

Болотко А.Е.^{1,2}, Шмелев М.А.², Чистяков А.С.², Вараксина Е.А.³, Тайдаков И.В.³, Сидоров А.А.², Ерёмченко И.Л.²

¹Национально-исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

³Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: al.bolotko@gmail.com

Координационные соединения лантанидов могут быть применены в производстве люминесцентных датчиков, лазеров, диодов, в катализе, биомедицинской визуализации, сенсорике. Введение в структуру комплексов лантанидов d-блока – ионов металлов с заполненным d-подуровнем и ароматических органических лигандов – может значительно повышать эффективность люминесценции за счёт «эффекта антенны», а введение анионов нескольких ароматических кислот различной природы способствует стабилизации кристаллической структуры из-за возникновения нековалентных взаимодействий [36] и может приводить к значительному повышению квантовых выходов фотолюминесценции [0]. В рамках работы были получены бензоатно-пентафторбензоатные комплексы $[Zn_2Ln_2(bz)_{5.4}(pfb)_{4.6}(phen)_2]$ ($Ln = Eu(1Eu), Tb(1Tb), Gd(1Gd)$; bz – анион бензойной кислоты; pfb – анион пентафторбензойной кислоты; phen – 1,10-фенантролин), а также их гомоанионные аналоги $[Zn_2Ln_2(bz)_{10}(phen)_2]$ ($Ln = Eu(2Eu), Tb(2Tb)$) и $[Zn_2Ln_2(pfb)_{10}(phen)_2]$ ($Ln = Eu(3Eu), Tb(3Tb)$). Полученные соединения были охарактеризованы методами РСА, РФА, СНН-анализа, ИК-спектроскопии. При синтезе **1** варьирование соотношения реагентов не приводит к получению смешаннокарбоксилатных соединений другого состава. В структуре соединений **1** заселенности четырех анионов являются нецелочисленными, одновременно одну позицию в структуре комплекса занимают bz- и pfb-анионы. Показано, что одновременная координация bz- и pfb-анионов к иону РЗЭ (Eu, Tb, Gd) в сочетании с 1,10-phen приводит к возникновению ряда нековалентных взаимодействий (С-Н...F, С-F...π, π...π), стабилизирующих кристаллическую упаковку. В случае комплексов **1Eu** и **1Tb** наблюдается повышение квантовых выходов люминесценции до 50% для **1Eu**, что на 11% и 9% больше, чем для **2Eu** и **3Eu**, соответственно, и до 54% для **1Tb**, что на 12% и 9% больше, чем для **2Tb** и **3Tb** и повышение времен жизни (до 1,71 мс при 300К для **1Eu** и **1Tb**).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 22-73-10192).

[1] Cockcroft J., Rosu-Finsen A. et al. // CrystEngComm. 2018. Т. 20, С. 6677 – 6682

[2] Melo L. L. S. et al. // Inorganic Chemistry. 2019. Т. 58(5), С. 3265 – 3270

Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства фторотрифторацетатов РЗЭ

Болтков Е.Д.¹, Белоусов Ю.А.¹, Лермонтова Э.Х.², Гончаренко В.Е.³, Глазунова Т.Ю.¹

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

²Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
Москва, Россия

E-mail: mr.boltkov@icloud.com

Синтезировано и охарактеризовано несколько рядов фторотрифторацетатов РЗЭ общей формулы $\text{Cat}_2[\text{Ln}_6\text{F}_8(\text{CF}_3\text{COO})_{12}\text{L}_6]$. Все представители таких родственных рядов соединений содержат изотипные анионы, в основе которых – фрагмент, впервые исследованный в нашей лаборатории ромбододекаэдр Ln_6F_8 . Ионы металла попарно соединены двенадцатью бидентатными трифторацетат-анионами (рис. 1). Аксиальные позиции дополняются молекулами воды и/или кислоты. Эти соединения представляют, во-первых, фундаментальный интерес для кристаллохимии, а во-вторых, практический интерес – получение устойчивых люминесцентных материалов с выдающимися характеристиками (ввиду жесткости структуры и отсутствия связей-тушителей).

Продемонстрирована потенциальная возможность существования фрагмента Ln_6F_8 для широкого ряда лантанидов (Pr – Yb), в том числе гетерометаллического фрагмента. Использование различных катионов позволяет управлять размерностью образующихся соединений (от 0D до 3D). Получены комплексы с катионами щелочных металлов и с ароматическими азотсодержащими катионами. Проверена и подтверждена возможность образования протяженных анионов с использованием диоксана.

Для всех соединений Tb и Eu, обсуждаемых в работе, изучены люминесцентные свойства.

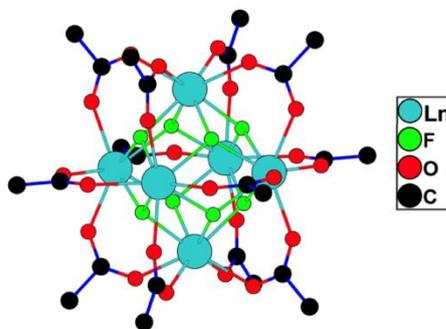


Рис. 1. Ромбододекаэдрический структурный фрагмент $\text{Ln}_6\text{F}_8(\text{TFA})_{12}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-72-10034).

Новые препараты для комбинированной противоопухолевой терапии на основе красителей семейства BODIPY и цисплатина

Борисовская Е.П., Молчанов Е.Е., Гаврилова А.Н., Кернер А.А., Ксенофонтова К.В.¹

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,

E-mail: borisovskayakaty16@gmail.com

В последние годы фотодинамическая терапия (ФДТ) привлекает широкое внимание как неинвазивный и высокоселективный подход к лечению рака. ФДТ включает активацию фотосенсибилизатора светом соответствующей длины волны, генерируя активные формы кислорода. Однако использование ФДТ при глубоких опухолях сильно ограничено из-за недостаточного светового потока и возникновения повреждений периферических тканей.

В связи с этим в рамках исследования были получены новые комплексы (рис. 1), состоящие из люминофора BODIPY - способного генерировать синглетный кислород и цисплатина, который давно зарекомендовал себя как эффективный препарат химиотерапии.

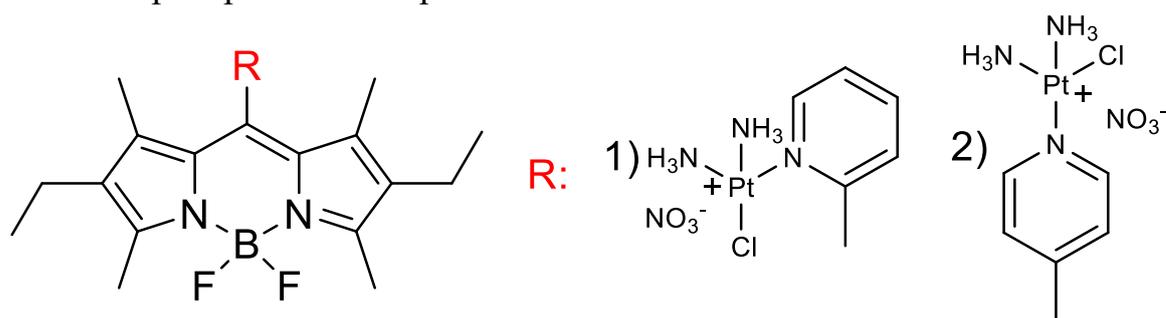


Рис. 1. Структурные формулы полученных комплексов.

Предполагается, что полученные соединения будут обладать комбинированным терапевтическим эффектом, сочетающим ФДТ и химиотерапию.

Соединения охарактеризованы методами MALDI-TOF спектрометрии и ЯМР спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00337).

Оптимизация процесса получения Ивакафтора - средства от муковисцидоза

Бородина М.О.^{1,2}, Абзианидзе В.В.², Криворотов Д.В.²

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

²Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии
человека, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: marieborodina@mail.ru

Муковисцидоз поражает клетки, вырабатывающие слизь и пищеварительные соки, вследствие чего эти выделения становятся густыми и вызывают закупорку. Накопление густых и липких выделений в легких вызывает воспаление и долговременную инфекцию. В кишечнике закупорка трубочек поджелудочной железы замедляет переваривание пищи и приводит к замедлению роста.

Ивакафтор – первое лекарственное средство, способствующее лечению основной причины, а не симптомов заболевания. Препарат был разработан Vertex Pharmaceuticals совместно с фондом муковисцидоза.

В докладе будут рассмотрены синтезы соединений (1) и (2), представленных на рис. 1 [1].

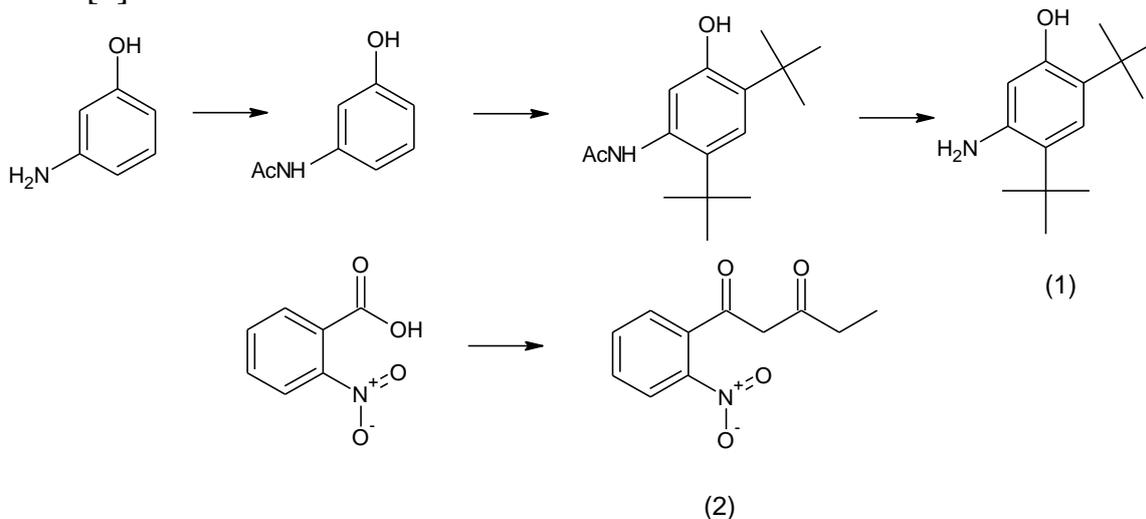


Рис. 1. Синтез полупродуктов для получения Ивакафтора [1].

Для получения полупродукта (1) исходное соединение ацилировали, подвергали трет-бутированию, а затем гидролизовали. Полупродукт (2) был синтезирован взаимодействием исходного соединения с этилмалонатом калия.

Благодаря оптимизации процесса, дальнейшее масштабирование технологии станет более быстрым, простым и экономичным, что, безусловно, является важным шагом вперед.

Список литературы

[1] Zhang, R., Han, G., Jiang, L. et al., // J. Het. Chem. T. 54. P. 3169-3173. 2017.

Синтез гетероароматических аминов на основе пиридина и изохинолина в условиях фотоорганокатализа с использованием проточных микрореакторов

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

Соединения со связью C–N, в частности, гетероариламины, широко используются в лекарственных средствах, синтетических материалах и входят в состав природных соединений. Хотя в настоящее время разработано немало методов C–N сочетания, лишь немногие из них отвечают критериям "зеленой химии". В этом исследовании мы представляем экологичную технологию N-гетероарилрования анилинов и вторичных аминов с использованием фотоорганокаталитической реакции в условиях проточного микрореактора.

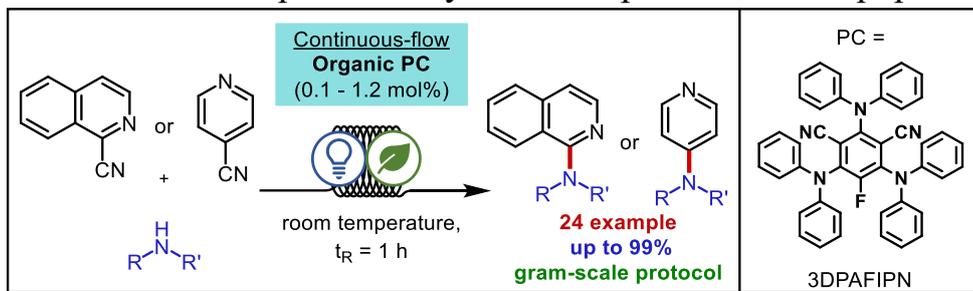


Схема 1. Фотохимическая реакция C–N сочетания в проточном микрореакторе.

На примере широкого круга субстратов было показано, что использование проточной технологии позволяет значительно интенсифицировать фотохимические реакции, что сокращает время реакции до 1 часа по сравнению с 12 часами в лабораторной посуде с перемешиванием [1]. Важной особенностью такого метода является высокая эффективность и лёгкая масштабируемость: при переходе от лабораторных установок к промышленным увеличивается общий объём реактора, а поперечное сечение полимерных трубок варьируется незначительно, благодаря чему реакционная смесь облучается глубоко и равномерно. Мы продемонстрировали это на примере синтеза 1,05 г N-метил-N-фенилпиридин-4-амина в течение 8-часового рабочего с производительностью более 17 ммоль/сут, что было достигнуто при использовании проточного реактора с более широким внутренним диаметром (1,5 мм) и требовало всего лишь 0,25 мол.% органофотокатализатора.

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в рамках ГЗ при НОЦ "Техноплатформа 2035" (FSWR-2024-002).

Список литературы

[1] Chao Zhou, Tao Lei, Xiang-Zhu Wei, Chen Ye, Zan Liu, Bin Chen, Chen-Ho Tung, and Li-Zhu Wu // J. Am. Chem. Soc. 2020, Vol. 142. P. 16805–16813.

Синтез и биологические свойства направленно действующих фотосенсибилизаторов на основе катионных порфиринов

Бортневская Ю.С.¹, Захаров Н.С.¹, Ширяев Н.А.¹, Карпеченко Н.Ю.², Брагина Н.А.¹, Жданова К.А.¹

¹*МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия*

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

E-mail: Bortnevskaja2000@yandex.ru

Фотодинамическая терапия, заключающаяся в совместном применении нетоксичных агентов – фотосенсибилизаторов и лазерного излучения с последующей генерацией активных форм кислорода, вызывающих разрушение жизненно важных структур опухолевых клеток, хорошо зарекомендовала себя в клинической практике лечения онкологических заболеваний.

Однако для наиболее успешного применения ФДТ требуется обеспечить максимально селективное накопление фотосенсибилизатора в опухоли, что способствует повышению эффективности терапии, снижению токсического действия и частоты побочных эффектов препаратов, используемых в терапии рака. Таким образом, актуальным вектором исследований является создание фотосенсибилизаторов, содержащих в своей структуре нацеливающий лиганд – эрлотиниб, который индуцирует селективное накопление ФС в раковых клетках.

В ходе работы был разработан дизайн целевых соединений и оптимизированы подходы к синтезу конъюгатов *мезо*-арилпорфиринов с ингибитором рецептора эпидермального фактора роста (EGFR) – эрлотинибом, который расположен либо вблизи макроцикла, либо отелен от него алифатическим спейсером из пяти и десяти метиленовых звеньев.

Исследования солюбилизационных свойств целевых соединений в среде различных полимеров и ПАВ указывают на максимально эффективную стабилизацию мономолекулярной флуоресцентно-активной формы таргетных конъюгатов в мицеллах Pluronic F-127.

Выявлено сродство целевых соединений к альбумину человека (HSA), среднее значение эффективной константы связывания, рассчитанной по данным флуориметрии, составило $3,52 \times 10^4$ л/моль.

Данные МТТ-анализа указывают на то, что токсичность катионных конъюгатов при облучении в 50 раз превышает значение темновой токсичности. После облучения максимальная токсичность наблюдаются у положительно заряженного *мезо*-арилпорфирина, находящегося в сопряжении с эрлотинибом на клеточных линиях, гиперэкспрессирующих EGFR: MDA-MB-231 и A431.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10176).

Список литературы

[1] Wang X., Luo D., Basilion J.P. // *Cancers*. 2021. Т. 13. Р. 2992.

Синтез CF₃-содержащих спиро-производных пролина с помощью Rh(III)-катализируемой реакции C-H активации/аннелирования

Бубнова А.С., Воробьева Д.В., Осипов С.Н.

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

E-mail: bubnova.axs@gmail.com

Азотсодержащие спироциклические соединения представляют собой важный класс гетероциклов с уникальными характеристиками. Введение спирофрагментов в органические молекулы может существенно менять их физико-химические и биологические свойства из-за конформационной жесткости и уникальной 3D-геометрии, что вызывает повышенный интерес ученых, работающих в области медицинской химии [1]. Наличие CF₃-группы также способно благотворно повлиять на свойства биоактивных соединений благодаря ее электроноакцепторным свойствам, липофильности, стерическому объему, а также способности атомов фтора к образованию водородных связей [2].

В течение последних 10 лет металлокатализируемая активация инертных C-H связей стала одним из наиболее эффективных методов конструирования сложных молекул из простых исходных соединений [3]. Настоящая работа посвящена разработке эффективного метода синтеза новых CF₃-содержащих производных спиро[инден-пролинов], основанного на Rh(III)-катализируемой реакции тандемной C-H активации/[3+2]-аннелирования 2-CF₃-5-арил-дегидропролинов с алкинами (рис. 1). Важной особенностью этого процесса является способность дегидропролинового цикла выполнять роль направляющей группы.

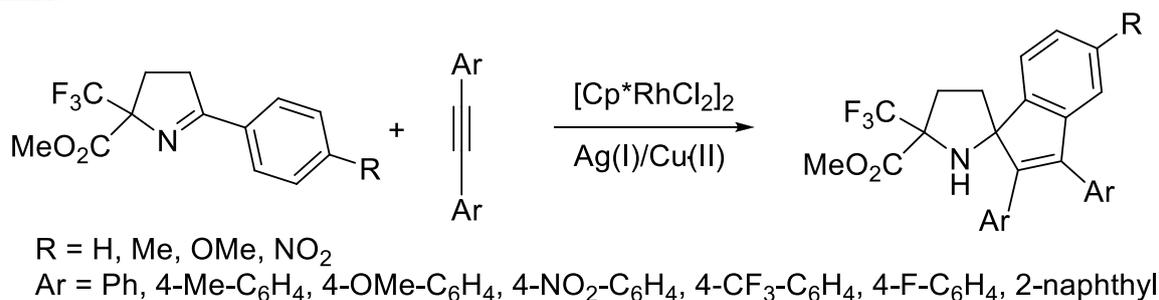


Рис. 1. Rh(III)-катализируемая C-H функционализация CF₃-содержащих производных дегидропролина алкинами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №21-13-00328).

Список литературы

- [1] Phukon J., Borah A.J., Gogoi S. // Asian J. Org. Chem. 2022. Vol. 11. P. e202200581.
[2] Purser S., Moore P.R. // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 37. P. 320–330.
[3] Chen J.-R., Hu X.-Q., Lu L.-Q., Xiao W.-J. // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. P. 5301-5365.

Азоэфиры оксимов – новый перспективный класс фунгицидов для защиты растений

Будников А.С.,^{1,2} Шевченко М.И.,¹ Монин Ф.К.,¹ Крылов И.Б.,^{1,2} Иловайский А.И.,^{1,2} Терентьев А.О.^{1,2}

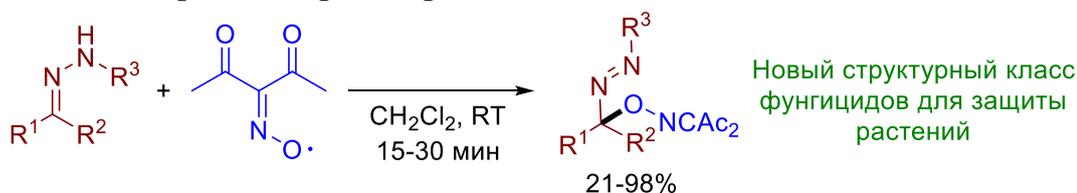
¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

² Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, Москва, Россия

E-mail: alsbudnikov@gmail.com

Разработка новых типов фунгицидов для сельского хозяйства обусловлена развитием грибковой резистентности к широко используемым соединениям. В настоящее время только четыре семейства агрохимических фунгицидов (классифицированных по способу действия) занимают около 80% мирового рынка. Наиболее важными из них являются ингибиторы деметилирования (DMI, например, триазолы), «мультисайтовые» фунгициды, такие как дитиокарбаматы, ингибиторы Qo-сайта комплекса III, такие как производные стробилуринов, и ингибиторы сукцинатдегидрогеназы (SDHI). Из этого следует, что соединения с различными способами действия необходимы для расширения спектра фунгицидного контроля и минимизации риска развития резистентности.

В качестве нового структурного класса фунгицидов нами были предложены азоэфиры оксимов. [1] В настоящей работе нами показано селективное окислительное C–O сочетание различных гидразонов с диацетилиминоксидом, который играет роль как окислителя (акцептора атома водорода), так и O-компоненты по сочетанию. Обнаруженное превращение протекает за считанные минуты, а отсутствие необходимости в каких-либо добавках и стехиометрическое соотношение реагентов, делает этот процесс атом-экономичным. Синтезированные соединения показали высокую фунгицидную активность 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 крезоксим-метила и триадимефона – широко применяемых и коммерчески доступных фунгицидных препаратов. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-73-20190.



Список литературы

[1] A. S. Budnikov, I. B. Krylov, M. I. Shevchenko, O. O. Segida, A. V. Lastovko, A. L. Alekseenko, A. I. Ilovaisky, G. I. Nikishin, A. O. Terent'ev // *Molecules*, 2023, 28(23), 7863.

Фторотрифторацетатные комплексы 3d-металлов различной размерности на основе трехъядерных блоков

Бузоверов М.Е.^{1,2}, Глазунова Т.Ю.¹, Лермонтова Э.Х.², Гончаренко В.Е.^{3,4},
Воробьева А.А.^{1,3}, Гейдорф М.Ю.^{1,5}, Волкова О.С.^{1,5}, Морозов И.В.^{1,5}

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

² ИОНХ РАН имени Н.С. Купнакова, Москва, Россия,

³ НИУ ВШЭ, Москва, Россия

⁴ ФИАН РАН имени Н.П. Лебедева, Москва, Россия,

⁵ НИТУ МИСИС, Москва, Россия

E-mail: agentneopentan@gmail.com

В настоящей работе изучаются соединения, содержащие трехъядерный фторотрифторацетатный фрагмент (рис. 1). Первые представители были получены в начале XXI века [1], Однако, систематических исследований данной группы соединений до сих пор не было проведено.

Изучены границы существования анионных соединений для пар катион (Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$) – переходный металл (Mn , Co , Ni , Zn). Выяснено, что наибольшей устойчивостью обладают фторотрифторацетатные соединения кобальта (II) и никеля (II), а природа катиона влияет на состав аксиальных лигандов и тип упаковки ионов в кристаллической структуре.

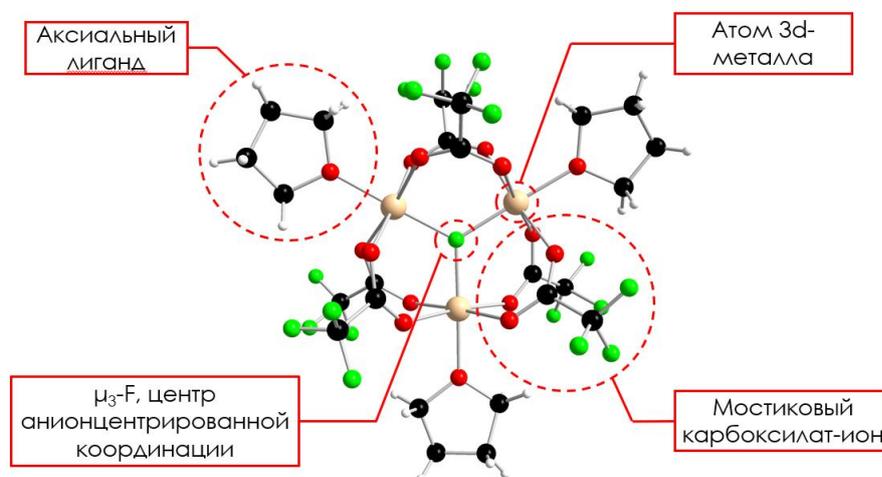


Рис. 1. Строение трехъядерного аниона $[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6\text{L}_3]^-$ на примере аниона соединения $[\text{K}(\text{Htfa})_6][\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\text{THF})_3]$.

Во второй части работы исследовалась возможность самосборки фторотрифторацетатного ядра в качестве строительного блока для координационных полимеров с пиразином в качестве линкера. Дополнительно, для некоторых соединений были изучены магнитные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-72-10034).

Список литературы

[1] Терещенко Д.С., Морозов И.В., Болталин А.И., Кемниц Е., Троянов С.И. // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49. С. 836-843.

Трихлорметилирование замещенных 1*H*-фосфофан оксидовБулыкина Е.Ю.¹, Махаматханова А.Л.¹¹Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра

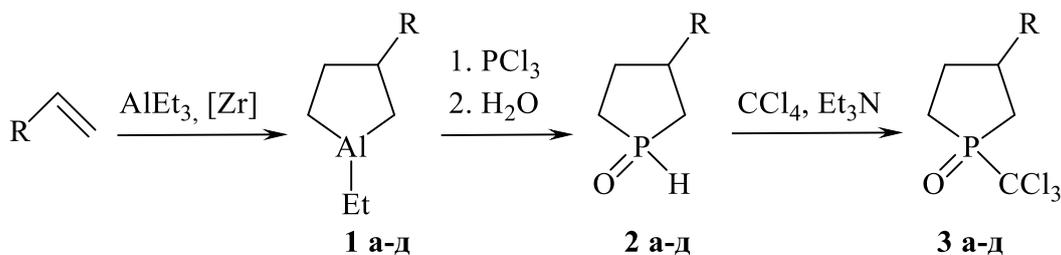
Российской академии наук, Уфа, Россия

E-mail: bulkety@mail.ru

Хлорметилзамещенные производные фосфофан оксидов, представляют интерес в качестве эффективных интермедиатов и лигандов в металлоорганической химии и катализе, биологически активных соединений. Нами разработан эффективный метод синтеза 3-замещенных 1-трихлорметилфосфофан оксидов исходя из 3-замещенных 1*H*-фосфофаноксидов.

Исходные 1*H*-фосфофан оксиды получали циклоалюминированием α -олефинов (гексена-1, октена-1, децена-1, аллилбензола, стирола) с помощью Et₃Al в присутствии 5 мол% Cr₂ZrCl₂ через стадию образования замещенных алюминациклопентанов **1 а-д**, которые без предварительного выделения вступают в реакцию с трихлоридом фосфора (CH₂Cl₂, rt, 2h) и после гидролиза реакционной массы образуют целевые 1*H*-фосфофаноксиды **2 а-д**. Реакции проводились в атмосфере инертного газа.

Установили, что 3-замещенные 1*H*-фосфофан оксиды **2 а-д** вступают в реакцию с четыреххлористым углеродом в присутствии триэтиламина с образованием 3-алкил(бензил)-1-трихлорметилфосфофан оксидов **3 а-д** с практически количественным выходом. Реакция идет в избытке CCl₄ с эквимольным количеством Et₃N при комнатной температуре в течение 10 мин.



R = Bu (а), Hex (б), Oct (в), Bn (г), Ph (д)

Структура синтезированных трихлорметилфосфофан оксидов установлена с помощью масс-спектрометрии, ЯМР спектроскопии ¹H, ¹³C, ³¹P, а также двумерных гомоядерных (COSY) и гетероядерных (¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C HMBC, ¹H-³¹P HMBC) корреляционных экспериментов.

Изучение реакционной способности триметилацетата железа(II) в отношении алифатических диаминов

Бушуев В.А.¹, Ямбулатов Д.С.², Кискин М.А.², Гоголева Н.В.², Еременко И.Л.²

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

E-mail: vbushuev05@gmail.com

Материалы с переключаемыми магнитными свойствами могут использоваться для создания запоминающих устройств, вместимость которых ограничена лишь количеством молекул [1]. За последние 10 лет было синтезировано большое число мономолекулярных магнитов – веществ, сохраняющих намагниченность на уровне отдельной молекулы. Многие соединения Fe(II) проявляют мономолекулярный магнетизм благодаря электронному строению иона железа [2]. Было обнаружено, что введение алифатического диамина как лиганда с длинной углеродной цепью, образующего сетку водородных связей, приводит к возникновению фазовых переходов второго рода [3] – изменению молекулярной структуры вещества при понижении температуры, это приводит к обратимому изменению магнитных свойств [4]. В данной работе получены комплексы пивалата (триметилацетата) железа(II) с 1,6-диаминогексаном и 1,4-диаминобутаном через промежуточное соединение с пиридином, а также исследование строения новых соединений методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа.

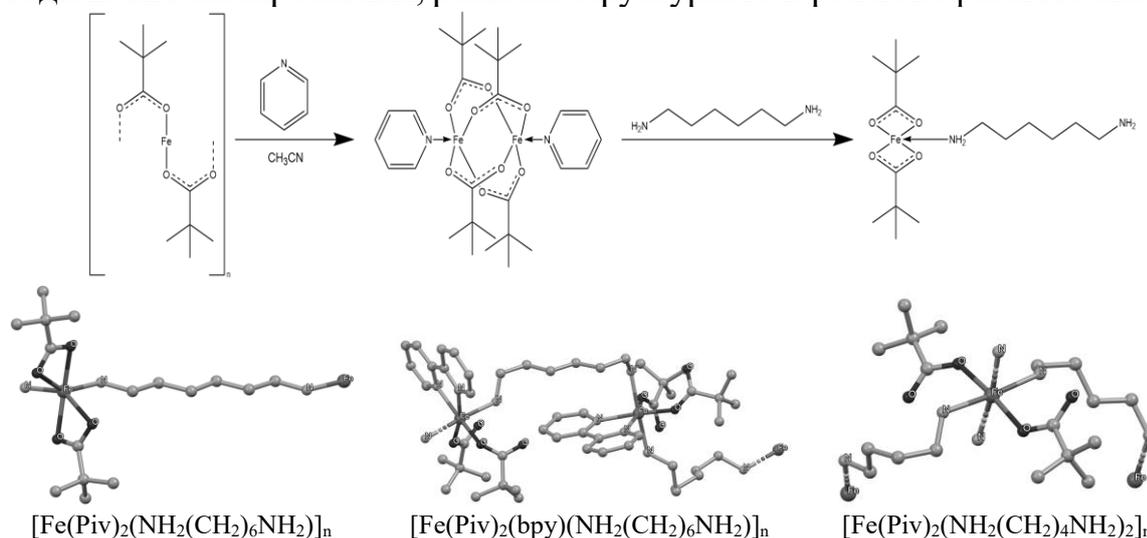


Рис. 1. Молекулярное строение комплексов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-73-01079.

Список литературы

- [1] Минкин В.И. // Изв. АН, Сер. Хим. 2008. Т. 57, вып. 4. С. 687–717
 [2] Еременко И.Л. и др. // J Clust Sci. 2005. Т. 16, вып. 3. С. 331–351.
 [3] J. Li и др. // J Am Chem Soc. 2007. Т. 129, вып. 46. С. 14140-14141
 [4] Ямбулатов Д.С. и др. // Int J Mol Sci. 2022. Т. 24, вып. 1. С. 215

Синтез и свойства замещенных комплексов фталоцианинов с d- и f-металлами, содержащих на периферии азохромофор

Бычкова А.Н.¹, Шишлова А.А.¹, Казарян К.Ю.¹, Тихомирова Т.В.¹, Вашурин А.С.²

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

²*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*

E-mail: anna.bychkova150397@gmail.com

Синтез и дизайн новых фталоцианинов (Pc), содержащих различные периферические и непериферические заместители, является важной стратегией развития науки и техники. Фталоцианины, содержащие в качестве заместителя азохромофор, имеют большое практическое значение и могут быть использованы в качестве сенсоров, материалов для солнечных элементов и фотосенсибилизаторов для ФДТ.

Целью настоящей работы был синтез и изучение физико-химических свойств фталоцианинатов d- и f-металлов, содержащих азозаместители. На первом этапе работы с привлечением реакций диазотирования и азосочетания были получены соответствующие фенолы-азокрасители, которые в дальнейшем использовались для нуклеофильного замещения нитрогруппы в 4- и 3-нитрофтalonитриле для синтеза замещенных фталонитрилов.

Получение комплексов фталоцианинов осуществляли темплатной конденсацией замещенных фталонитрилов с ацетатами соответствующих солей в кипящем *изо*-амиловом спирте в присутствии ДБУ, а также методом темплатной тетрамеризации без использования растворителя.

Идентификацию состава и структуры полученных соединений проводили с помощью физико-химических методов. Благодаря хорошей растворимости целевых комплексов в органических растворителях изучены их спектральные и другие физико-химические свойства. В работе было исследовано влияние природы и местоположения заместителей на свойства полученных комплексов. Изучены люминесцентные свойства и фотосенсибилизация синглетного кислорода для синтезированных комплексов. Установлено влияние металла-комплексообразователя, местоположения и структуры заместителя на квантовый выход и время жизни люминесценции, а также на квантовый выход генерации синглетного кислорода.

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

Продукты конденсации аминов и циклических ненасыщенных кетонов как потенциальные ингибиторы коррозии углеродистой и высокоуглеродистой стали

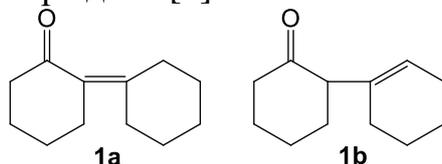
Важенин Б.В., Голованов А.А.

¹Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

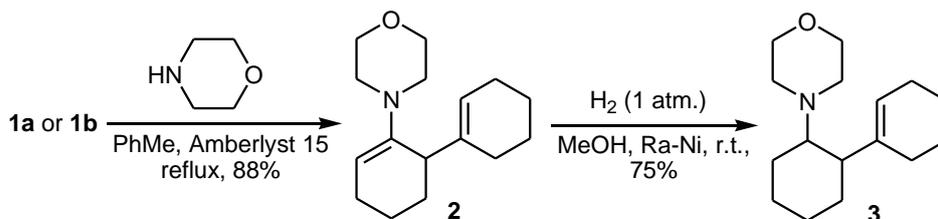
E mail: pan.bogdan2017@yandex.ru

На сегодняшний день, вопрос предотвращения коррозионных процессов оборудования выполненного из различных марок углеродистой и высокоуглеродистой стали, является актуальным для многих областей промышленности.

В настоящей работе рассматривается синтез ингибитора коррозии на основе продукта автоконденсации циклогексанона, состоящего из двух изомеров (**1a** и **1b** в соотношении 1 : 9, ингибирующая способность которого, была ранее изучена и подтверждена [1]).



В целях увеличения гидрофильности данных соединений, нами была проведена реакция конденсации кетонов **1a,b** с морфолином в присутствии сильнокислотного макропористого сульфокатионита Amberlyst 15, с получением соответствующего енамина **2**. Последний гидрировался при атмосферном давлении в присутствии никеля Ренея с получением целевого амина **3**.



Структура полученного соединения подтверждена данными элементного анализа, ИК, УФ, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии.

В работе проведен синтез аналогичных аминов на основе пиперидина и пиперазина, а также исследована их ингибирующая способность.

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

Список литературы

[1] Остапенко Г.И., Глухов П.А., Садивский С.Я. // Коррозия: материалы, защита, 2009, №12, С.14-20.

Получение и некоторые синтетические модификации диметил 1-(2-(ариламино)этил)-2-бензоилпиррол-3,4-дикарбоксилатов

Вакуленко С.И., Смирнова А.С., Голанцов Н.Е.

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва, Россия

E-mail: svakulenk@mail.ru

Реакции взаимодействия 2-имидазолинов **1** с метилпропиолатом являются оптимальным методом синтеза 1,2,2,3-тетразамещенных имидазолидинов **2** – чрезвычайно интересных промежуточных соединений, которые в результате домино-трансформаций были превращены в полизамещенные гетероциклические системы – пирролы **3**, перспективные для последующего биоскрининга. Домино-трансформация, включающая [3,3]-сигматропную аза-перегруппировку Кляйзена и заключительный окислительный этап, представляет собой эффективный современный инструмент получения полизамещенных пирролов [1]. Аддукты **2** образуются с высокими выходами, что позволяет использовать их для последующего синтеза пирролов **3** после упаривания растворителя без дополнительной очистки.

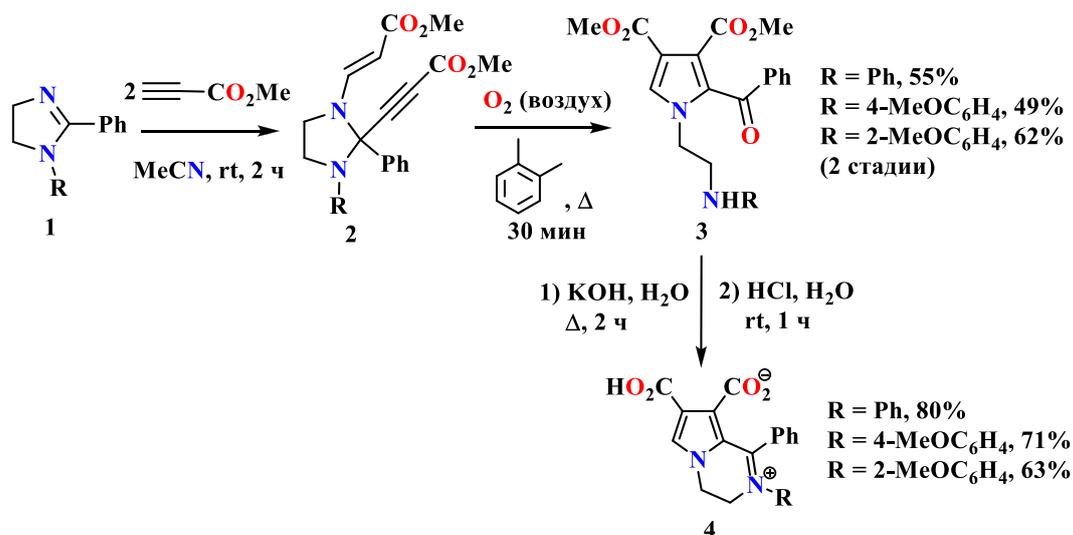


Схема 1. Синтез пирролов **3** и их последующий гидролиз

Щелочной гидролиз полученных диэфиров **3** приводил после подкисления реакционной смеси к продуктам циклизации – биполярным ионам **4**.

Список литературы

[1] Nikita E. Golantsov, Alexandra S. Golubenkova, Alexey A. Festa, Alexey V. Varlamov, and Leonid G. Voskressensky; // *J. Org. Chem.* 2022. V. 87. P. 3242-3253.

Синтез и исследование противомикробной активности новых водорастворимых трис-ЧАС

Валеев А.Б.^{1,2}, Сеферян М.А.¹, Фролов Н.А.¹, Саверина Е.А.¹, Верещагин А.Н.¹

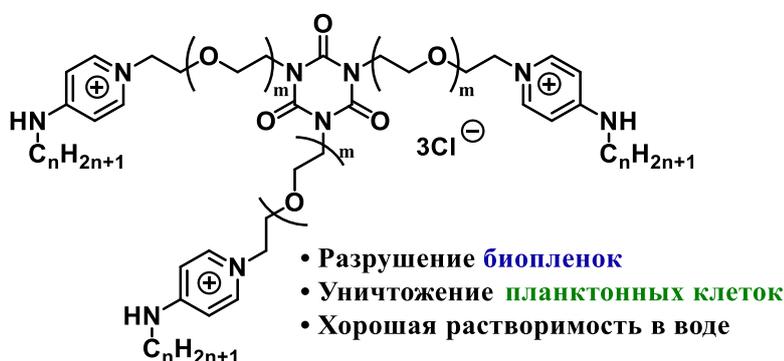
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва, Россия;

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

E-mail: valeev@ioc.ac.ru

Пандемия COVID-19 и ее последствия побудили человечество на более частое использование дезинфицирующих средств, что спровоцировало рост бактериальной резистентности к существующим коммерческим биоцидам [1]. Поэтому поиск и исследование новых противомикробных агентов чрезвычайно важен и необходим. Примером таких агентов являются четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) — класс катионных поверхностно-активных веществ, которые в малых концентрациях способны разрушать клеточную мембрану патогенов, препятствуя распространению летальных инфекций. Количество катионных центров в молекуле ЧАС во многом определяет ее биоцидные свойства.

Новые трис-ЧАС



Лучшие результаты, мг/л

Бактерия	Планктонные клетки (MIC)	Биопленки (МВМС)
<i>S. aureus</i>	1	4
<i>E. coli</i>	8	32
<i>K. pneumoniae</i>	16	16
<i>A. baumannii</i>	8	32
<i>P. aeruginosa</i>	4	32

Рис.1. Результаты исследования новых трис-ЧАС

В настоящем исследовании предложен синтез и микробиологическое исследование новых трис-пиридиниевых ЧАС на основе изоцианурового линкера с эфирными фрагментами (рис. 1). Исследование антибактериальной активности против референс и высокорезистентных клинических штаммов определило лучшие соединения, которые значительно подавляют развитие и способствуют уничтожению колоний планктонных клеток бактерий, а также успешно борются с биопленками. Хорошая растворимость новых трис-ЧАС в воде позволяет избежать использования спиртовых композиций, что способствует более безопасному их применению.

Список литературы

[1] M.J. Shepherd, G. Moore, M.E. Wand, J.M. Sutton, L.J. Bock // J. Hosp. Infect., V. 100 (2018), 23.

Гетероциклические аналоги «Ферроцерона»

Варламова Д.А.^{1,2}, Родионов А.Н.²¹Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, РоссияE-mail: varlamova-ximik@mail.ru

Использование гетероциклических соединений ферроцена долгое время рассматривается как многообещающий способ разработки медицинских препаратов [1-3] благодаря их низкой токсичности, значительной стабильности, липофильности, легкости модификации [4] и уникальным электрохимическим свойствам. В частности, комбинация ферроценильного и гетероциклического фрагментов позволяет получать гибриды с лучшей ингибирующей активностью в отношении раковых клеток, чем широко используемые лекарственные препараты [2].

В этой работе были синтезированы пиримидиновые и 1,2,3-триазольные аналоги «Ферроцерона» (**1,2**) исходя из доступного ацетилферроцена в несколько стадий. Последующий гидролиз эфиров приводит к натриевым солям, строение которых была подтверждено спектрами ЯМР, масс спектрометрии и данными элементного и рентгеноструктурного анализов. Противоопухолевая активность полученных пиримидиновых аналогов «Ферроцерона» была протестирована *in vitro* в отношении линий раковых клеток яичников, рака молочной железы и рака толстой кишки человека.

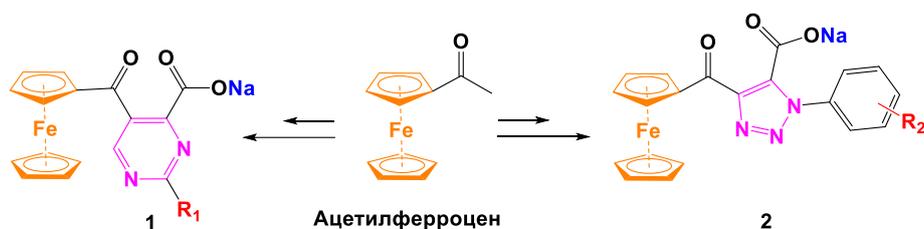
R₁ = H, CH₃, Ph, NH₂, N(Me)₂, OH, SMe, PzR₂ = H, *p*-Me, *p*-OMe, *m*-CF₃, *p*-Hal, *p*-NO₂, *p*-SO₂NH₂

Схема 1. Синтез пиримидиновых и 1,2,3-триазольных аналогов «Ферроцерона»

Список литературы

- [1] Larik F.A., Saeed A., Fattah T.A., Muqadar U., Channar P.A. // Appl. Organomet. Chem. 2017. Т. 31. С. 1-22.
 [2] Снегур Л.В., Сименел А.А., Родионов А.Н., Боев В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. Т. 1. С. 26–36.
 [3] Asghar F., Badshah A., Lal B., Zubair S., Fatima S., Butler I.S. // Bioorg. Chem. 2017. Т. 72. С. 215-227.
 [4] Kowalski K. // Coord. Chem. Rev. 2016. Т. 317. С. 132-156.

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., Полянский К.Б.,
Зубков Ф.И.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: kivi404@ya.ru

В данной 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 производные 2-((2-винилбензил)амино)ацетамида. Для «сборки» металлокомплексов данные стиролы вводили в реакции с инденилиденовым комплексом в инертной атмосфере аргона при нагревании в абсолютном толуоле (рис. 1).

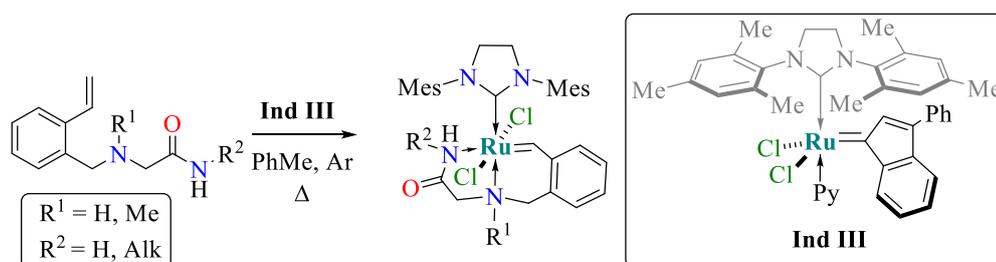


Рис. 1. Синтез дикоординированных хелатных комплексов рутения.

На заключительном этапе исследования была проверена каталитическая активность комплексов в модельных реакциях метатезиса, в частности, в реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) (рис. 2).

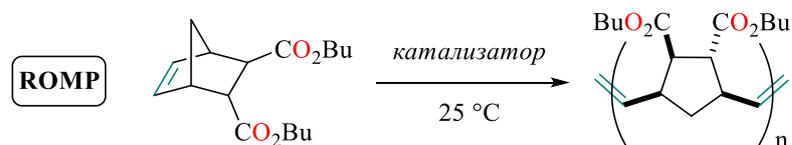


Рис. 2. Реакция полимеризации замещенного норборнена.

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].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (№ 22-23-00490)

Список литературы

[1] Cater H.L. et al. // *Macromolecules*. 2022. Т. 55, № 15. С. 6671–6679.

Арил- и гетарилоксимы в синтезе 3,5-бифенил- и 3,5-дигетарил-1,2,4-оксадиазолов

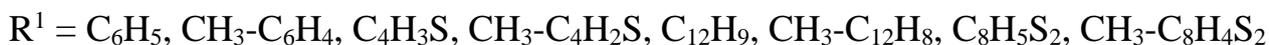
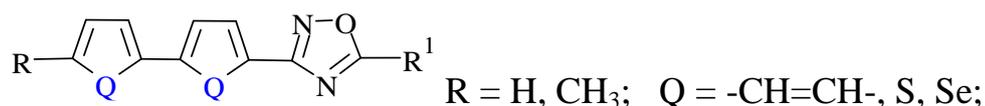
Васильева Т.В., Хамина М.Е., Юдашкин А.В.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: ayudashkin@mail.ru

Полициклические арены и гетарены линейного цепочечного строения, содержащие эндо- и экзоциклические атомы кислорода и серы, проявляют свойства эффективных люминофоров, лазерных красителей и маркеров биохимических процессов [1]. Спектрально-люминесцентные свойства ряда 1,2,4-оксадиазолов мало изучены.

Амидоксимы ряда бифенила, 2,2'-битиофена и 2,2'-биселенофена и их метильные производные получены взаимодействием карбнитрилов с гидроксиламином. Ацилированием с последующей циклодегидратацией амидоксимов в пиридине пропионовым ангидридом и далее хлорангидридами карбоновых кислот получены различные 3,5-дизамещенные 1,2,4-оксадиазолы (ОДА) общей формулы:



Изучена возможность одностадийного получения 1,2,4-ОДА из карбнитрила в пиридине последовательным взаимодействием гидроксиламином, пропионовым ангидридом и хлорангидридом карбоновых кислот. Отмечено коротковолновое смещение в спектрах люминесценции 1,2,4-ОДА по сравнению с аналогами 1,3,5-ОДА на 40-50 нм, но обладающие люминесценцией в кристаллах и растворе в интервалах 4350-450 нм.

Список литературы

[1] Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. // Органические люминофоры. М.: Химия. 1976. 343 с.

Управление строением и люминесцентные свойства полиморфных металл-органических каркасов на основе Sm(III)

Васильева А.А.^{1,2}, Демаков П.А.²

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: a.vasileva2@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – пористые кристаллические вещества, состоящие из ионов металлов, связанных органическими молекулами в структуры различной размерности. МОКП на основе лантаноидов являются многообещающими сенсорными материалами из-за многоцветной узкополосной люминесценции, характерной для ионов Ln³⁺, и за счет большого разнообразия их координационной химии [1].

В работе синтезированы четыре МОКП [Sm₂(phen)₂(NO₃)₂(chdc)₂]·2Solv где Solv = DMF для **1**, DMA для **2**, DEF для **3** и NFP для **4**. Все соединения содержат фотоактивные биядерные блоки {Sm₂(phen)₂(NO₃)₂(OOCR)₄}, соединенные между собой *транс*-1,4-циклогександикарбоксилат-анионами в координационные слои sql-топологии (рис. 1). В зависимости от растворителя, упаковка слоёв существенно различается, что приводит к разной степени π...π стэкинга между координированными молекулами фенантролина в **1–4**.

Чистота соединений была подтверждена данными РФА, ИК-спектроскопии, ТГА и элементного анализа. Переходы под влиянием растворителей между **1–4**, содержащими полиморфный каркас, исследованы методом РФА. Спектры люминесценции соединений записаны в диапазоне длин волн возбуждающего излучения 300-480 нм. Показано, что соотношение полос эмиссии phen и Sm³⁺ сильно зависит не только от λ_{возб}, но и от строения **1–4**. Таким образом, показан пример тонкого управления люминесценцией структурно близких соединений с помощью химически сходных растворителей.

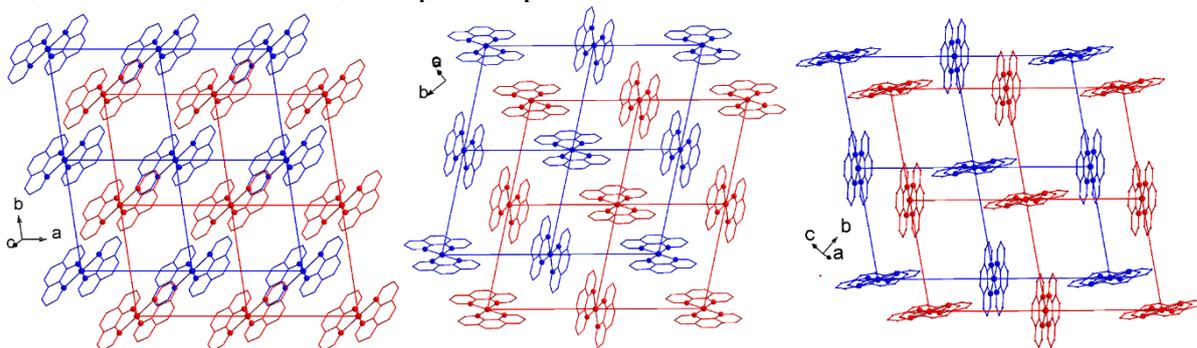


Рис. 1. Упрощенный вид двух соседних слоев в соединениях **1–3** (слева направо).

Биядерный металлический блок и лиганды показаны как узлы и ребра сеток соответственно. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 19-73-20087.

Список литературы

[1] Roel Decadt, // Inorg. Chem. 2012, 51, 11623–11634.

Функционализация терпеновых спиртов путем реакции О-Н внедрения с 5-арил-1-арилсульфонил-1,2,3-триазолами

Васильченко Д.С.¹, Ростовский Н.В.², Тришин Ю.Г.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dima.vasilchenko.06@mail.ru

Синтетические превращения природных соединений, в частности терпеновых спиртов, с целью создания биологически активных веществ являются одним из важных и плодотворных направлений органической и медицинской химии. Нами осуществлены реакции внедрения енаминного фрагмента по связи О-Н *n*-ментола, изоборнеола и аллобетулина путем взаимодействия указанных спиртов **1** с 5-арил-1-арилсульфонил-1,2,3-триазолами **2**, которые являются источниками азавинилкарбенов. В результате получена серия 2-терпенилокси-2-арилэтенилсульфонамидов **3**, представляющих интерес как потенциальные лекарственные субстанции и исходные вещества для более глубокой модификации терпенолов. Ранее в литературе был представлен единственный пример такой реакции с участием *n*-ментола [1].

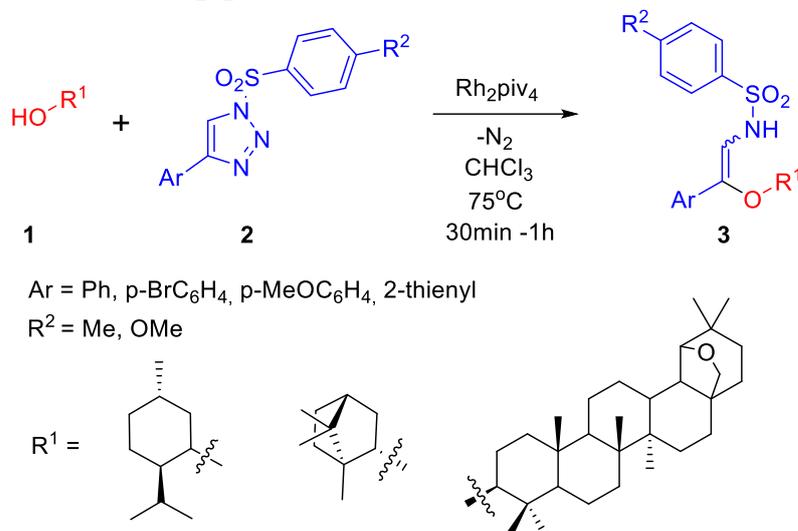


Рис. 1. Схема реакции внедрения азавинилкарбенов по связи О-Н терпеновых спиртов. Состав и строение соединений **3**, полученных с выходами 47-89%. Анализ синтезированных соединений выполнен с использованием ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитнорезонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества». Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 22-73-10184).

Список литературы

[1] Chuprakov S., Worrell B. T., Selander N., Sit R. K., and Fokin V. V. // Journal of the American Chemical Society. 2014. Т. 136, С. 195–202.

Синтез и строение изомерных дикарбоксилатов три-пара-толилсурьмы:
диметакрилата и дикротоната

Вахитов В.Р., Гущин А.В.

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

E-mail: cj2001@mail.ru

МОС Sb(V) имеют широкое применение в науке, однако особый интерес представляют производные, способные к сополимеризации с органическими мономерами с целью получения органических стекол и полимеров [1]. Диметакрилат три-пара-толилсурьмы $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$ (**1**) и дикротонат три-пара-толилсурьмы $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHMe})_2$ (**2**) получены по реакции окислительного присоединения соответствующих карбоновых кислот к $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$ в присутствии H_2O_2 в эфире с высокими выходами. Оба соединения являются новыми и исследованными впервые. Согласно ^1H ЯМР сигналы протонов метильных групп в карбоксилатных лигандах проявляются в виде синглета с химическим сдвигом 1.79 и дублета с химсдвигом 1.74 для соединений **1** и **2**, соответственно. По данным РСА атомы сурьмы в полученных дикарбоксилатах имеют координацию, промежуточную между тригональной бипирамидой и тетрагональной монопирамидой. Карбонильные атомы кислорода занимают *цис*-позицию, что приводит к развороту одного из пара-толильных колец относительно экваториальной плоскости основания пирамиды под углом 63° (**1**) и 78° (**2**), соответственно:

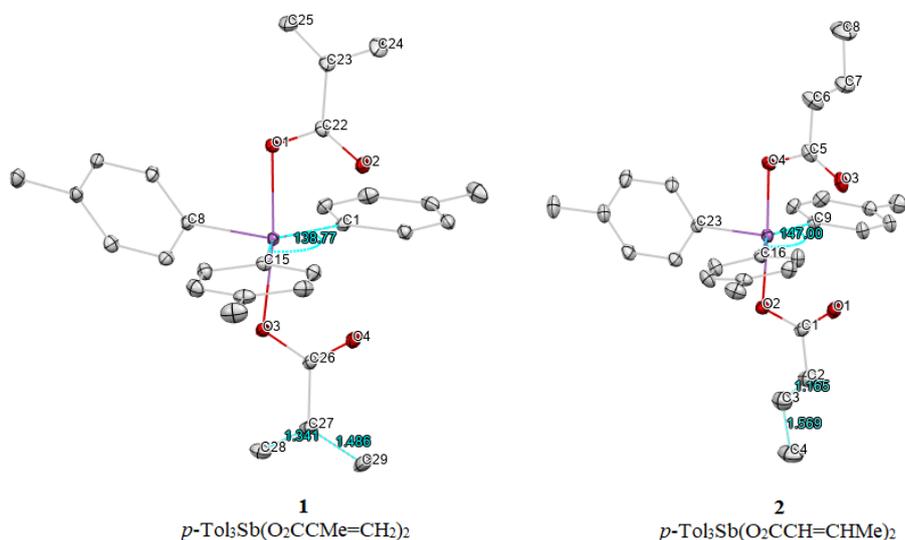


Рис. 1. Структура соединений 1 и 2.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, БЧ госзадания, проект FSWR-2023-0025.

Список литературы

[1] Гущин А.В., Малеева А.И., Вахитов В.Р., Андреев П.В., Сомов Н.В. // Журнал общей химии. 2023. Т. 93. Вып. 2. С. 233–245.

Реакция Эшенмозера в синтезе новых производных имидазо[4,5-d]имидазолов с экзоциклической C=C связью

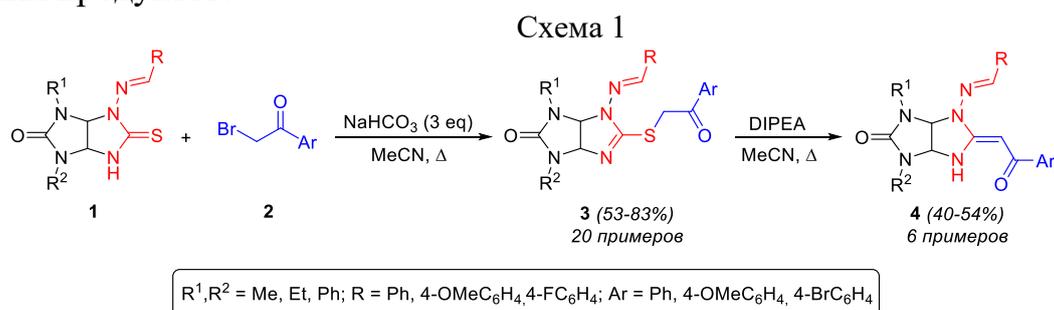
Виноградова Е.Е.¹, Гагиева Г.А.¹

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

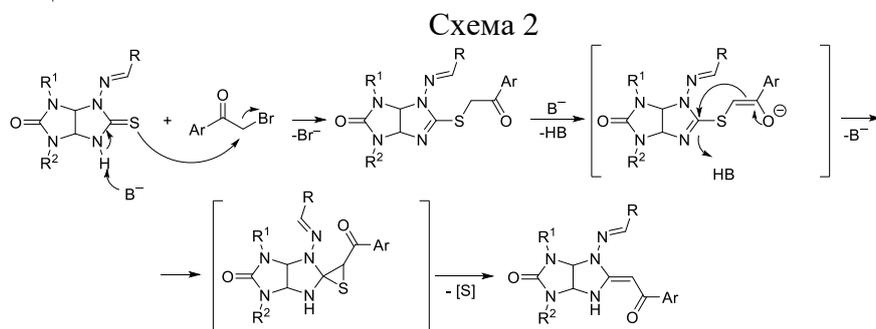
E-mail: vinogradova.ekaterina@ioc.ac.ru

Экзоциклическая кратная C=C связь в производных циклических тиоамидов (тиомочевин) является удобным синтоном в органической химии благодаря своей способности реагировать с электрофилами и нуклеофилами с образованием конденсированных и спироциклических систем [1,2].

Производные имидазо[4,5-d]имидазолов **4** были получены из S-алкилированных производных тиогликолырилов **3** по реакции Эшенмозера. Использование избытка DIPEA в MeCN были выбраны в качестве оптимальных условий. При этом использование неорганического основания K₂CO₃ не обеспечивало полную конверсию исходного соединения **3**, а использование более сильных оснований (DABCO, DBN) приводило к большому количеству побочных продуктов.



На схеме 2 представлен общий механизм реакции, который заключается в образовании S-алкилированного производного с последующим образованием эписульфидного интермедиата и экстррузии серы с образованием экзоциклической C=C связи. К сожалению, нам не удалось выделить какие-либо серосодержащие продукты реакции, чтобы более детально исследовать механизм реакции.



Список литературы

- [1] Huang C., Yan S.-J., Zeng X.-H., Dai X.-Y., Zhang Y., Qing C., Lin J. // *Eur. J. Med. Chem.* 2011. Т. 46. С. 1172–1180.
 [2] Fan Y., Liu S., Chen N., Shao X., Xu X., Li Z. // *Synlett.* 2015. Т. 26. С. 393–403.

Синтез полиальдегидов как прекурсоров многофункциональных нитронов

Вологдянкина А.Ю., Колякина Е.В.

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

E-mail: vologdankinaanna@gmail.com

Альдегиды широко используются в различных синтетических методиках для производства смол, синтеза различных кислот, спиртов, полимеров, антиоксидантов, пиридиновых оснований [1]. В частности, на основе альдегидов по реакции конденсации получают нитроны, которые применяются как сшивающие агенты, спиновые ловушки и регуляторы роста полимерной цепи [2]. Кроме того, нитроны являются ценными промежуточными продуктами для синтеза азотсодержащих фармацевтических препаратов [3]. Основной задачей нашей работы было получение многофункциональных альдегидов на основе салицилового альдегида и дибромсодержащих, тетрабромсодержащих соединений, а также разветвленных бромсодержащих полистиролов (рис. 1).

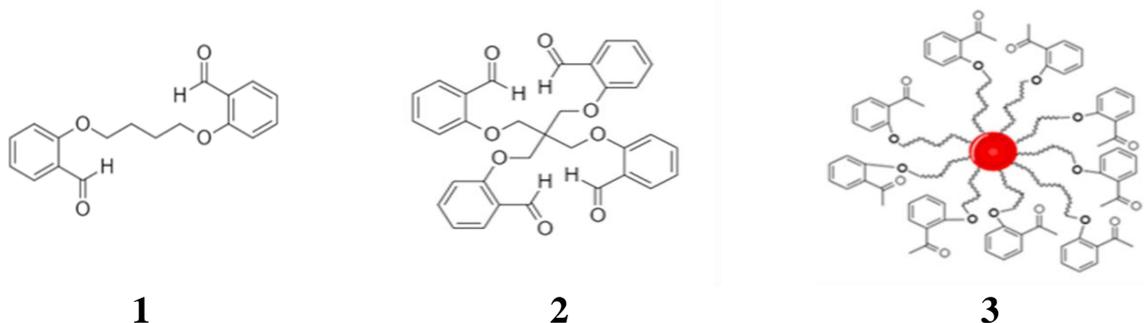


Рис. 1. Структуры полиальдегидов.

Синтез альдегидов осуществляли в среде ДМФА при 60°C в присутствии гидроксида калия по реакции Вильямсона. В случае альдегидов 2 и 3 реакцию проводили при пониженном давлении (1.6 Па). Основные характеристики альдегидов 1 и 2 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики альдегидов

Альдегид	Выход, %	T _{пл} , °C	Растворимость, стабильность
1	52%	107-109°C	CH ₂ Cl ₂
2	29 %	Разлагается при 100°C	Вода, этанол, не устойчив на воздухе

Строение продуктов доказано методами хромато-масс-спектрометрией, ИК- и ¹H ЯМР- спектроскопиями.

Список литературы

- [1] Murray V. A. // Organic Reaction Mechanisms 2016, Chichester: John Wiley&Sons Ltd., 2020. Chp. 1. P.1-70.
 [2] Колякина Е.В, Гришин Д.Ф. //Успехи химии. 2009. Т.78. №6. С.79-614.
 [3] Nitrile oxides, nitrones, and nitronates in organic synthesis / ed. by H. Feuer. Hoboken: John Wiley&Sons, Inc., 2008. 753 p.

Синтез новых рутениевых катализаторов типа Ховейды-Граббса с тридентатными бензилиденовыми лигандами

Волчков Н.С., Логвиненко Н.А., Антонова А.С., Васильев К.А., Полянский К.Б.,
Зубков Ф.И.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

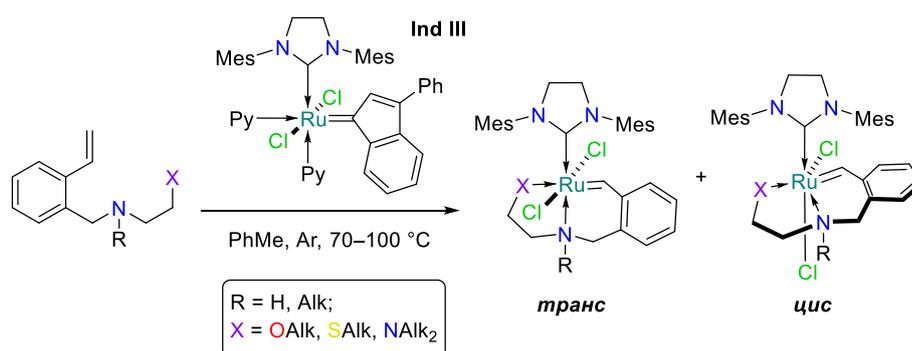
E-mail: volchkovns@gmail.com

Сегодня реакция метатезиса олефинов признается одним из важнейших инструментов как лабораторного синтеза, так и промышленности. Одними из самых популярных и эффективных катализаторами этой реакции по праву считаются катализаторы типа Ховейды-Граббса. Нашей группой было показано, что расширение хелатного цикла с пяти- до шестичленного значительно повышает каталитическую способность этого семейства металлокомплексов.

Рассматривая изменение каталитических свойств при увеличении хелатного цикла, предложение увеличить уже само число хелатных циклов напрашивается само собой. В литературе описаны комплексы, содержащие тридентатные бензилиденовые лиганды [1,2]. Нетривиальные химические свойства и возможность более тонкой каталитической настройки позволяют не сомневаться в актуальности выбранной темы.

Данное исследование направлено на разработку методов получения новых лигандов с различными заместителями, а также выявлении зависимости, описывающей изменение каталитической активности при варьировании таких координирующих атомов р-элементов, как O, S, N.

Целевые катализаторы были выделены в виде зеленых порошков с хорошими выходами после реакции полученных лигандов известным прекурсорным комплексом **Ind III**.



Работа выполнена при финансовой поддержке данного фонда (проект №).

Список литературы

- [1] Gawin, R.; Makal, A.; Woźniak, K.; Mauduit, M.; Grela // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Т. 46. С. 7206–7209
- [2] Mukherjee, N.; Marczyk, A.; Szczepaniak, G.; Sytniczuk, A.; Kajetanowicz, A.; Grela // *ChemCatChem* 2019, Т. 11. С. 5362–5369

Синтез *Z*-стильбенов с использованием фотоорганокаталитической изомеризации в проточных микрореакторах

Воробьев И.И.^{1,2}, Отвагин В.Ф.¹, Боронин Е.Н.¹, Федоров А.Ю.¹, Нючев А.В.¹

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

²Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия

E-mail: vorobey152@yandex.ru

Фрагмент *Z*-стильбена является структурной основой для биологически активных соединений, например комбретастина А-4 [1]. Однако мягкое контролируемое получение термодинамически менее стабильного *Z*-изомера является сложной задачей. В связи с этим мы предлагаем методику фотоорганокаталитической *E* → *Z* изомеризации стильбенов в проточном микрореакторе (схема 1).

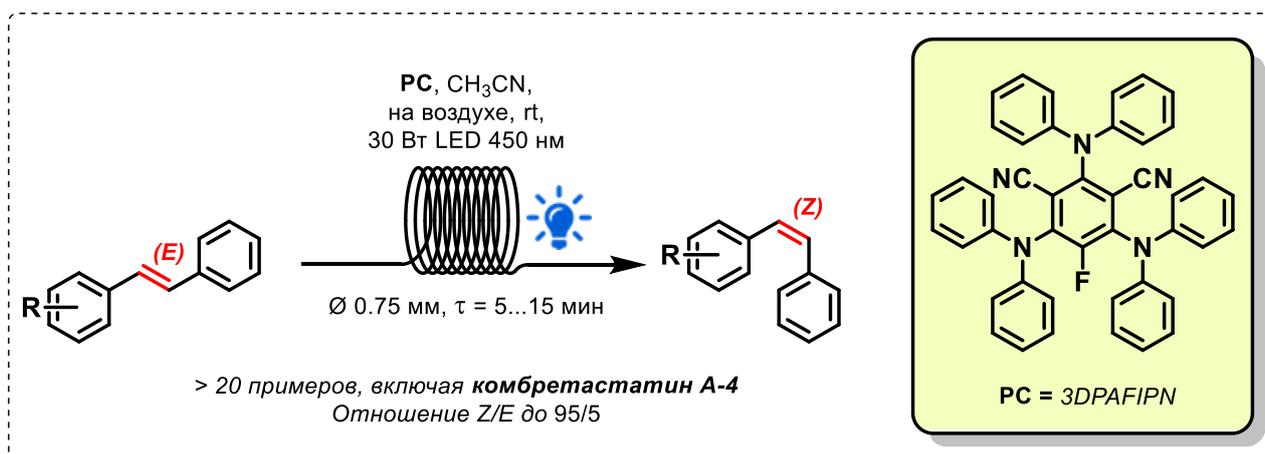


Схема 1. Фотоорганокаталитическая изомеризация стильбенов в проточном микрореакторе.

В ходе работы было показано, что использование проточного микрореактора позволяет существенно интенсифицировать процесс и проводить реакцию в присутствии сверхнизких количеств фотокатализатора. Реакция была опробована на широком круге субстратов, включающем более 20 замещённых стильбенов и стильбеноидов. Квантово-химические расчёты с использованием теории функционала плотности (*TD-DFT*) свидетельствуют о том, что фотоорганокаталитическая изомеризация стильбенов протекает по механизму триплет-триплетного переноса энергии.

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в рамках ГЗ при НОЦ "Техноплатформа 2035" (FSWR-2024-002).

Список литературы

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

Биодоступность флавоноидов цветков ноготков лекарственных в топиальной полимерной гель-пленке

Вотинцева С.А., Товстик Е.В.

Вятский государственный университет, Киров, Россия

E-mail: soffea.inc@gmail.com

В настоящее время растительные экстракты являются приоритетными источниками биологически активных веществ (БАВ) в производстве топиальных лекарственных форм (ТЛФ), таких как мази, гели, пленки. Их перспективность обусловлена как широким спектром терапевтического действия, так и сырьевой доступностью на территории России. Особую ценность для ТЛФ представляют растения, содержащие БАВ с ранозаживляющим действием, в частности флавоноиды. К ним относят цветки ноготков лекарственных, в составе которых преобладают флавонолгликозиды (нарциссин и рутин) и флавонолы (изорамнетин, кверцетин). В данной работе оценена биодоступность флавоноидов в топиальной полимерной гель-пленке на основе водного экстракта из цветков ноготков лекарственных. Полимерные пленки готовили методом литья. Точные навески поливинилового спирта и желатина заливали растворителем (дистиллированной водой или водным экстрактом из цветков ноготков лекарственных) и оставляли набухать при комнатной температуре (20 ± 2 С) на 24 часа. В полученный раствор добавляли глицерин, перемешивали и гомогенизировали на водяной бане (70 С). Гель дозировали в силиконовые формы и осуществляли кондиционирование пленок при комнатной температуре (20 ± 2 С). Биодоступность флавоноидов из полимерной пленки оценивали методом диффузии в жидкую среду. Для этого образцы пленок (диски диаметров 0,5 см) помещали в чашки Петри на фильтровальную бумагу, предварительно увлажненную 2%-ым спиртовым раствором хлорида алюминия, чашки герметизировали пищевой пленкой и инкубировали в течение 24 часов. Наличие окрашенных в желтый цвет зон свидетельствовало о высвобождении флавоноидов из пленки. Контролем служила пленка на дистиллированной воде. В результате исследования фиксировали положительную пробу на флавоноиды (желтые зоны диаметром $2,5 \pm 0,2$ см) у образцов пленок, содержащих водный экстракт из цветков ноготков лекарственных (рис. 1)



Рис.1. Положительная проба на флавоноиды.

Полученные результаты определяют перспективность создания ТЛФ на основе водного экстракта из цветков ноготков лекарственных, содержащего биодоступные флавоноиды, обеспечивающие ранозаживляющее действие ТЛФ.

Катионные производные полифтортрифенилпиразолинов – потенциальные сенсibilизаторы фоточувствительных композиций

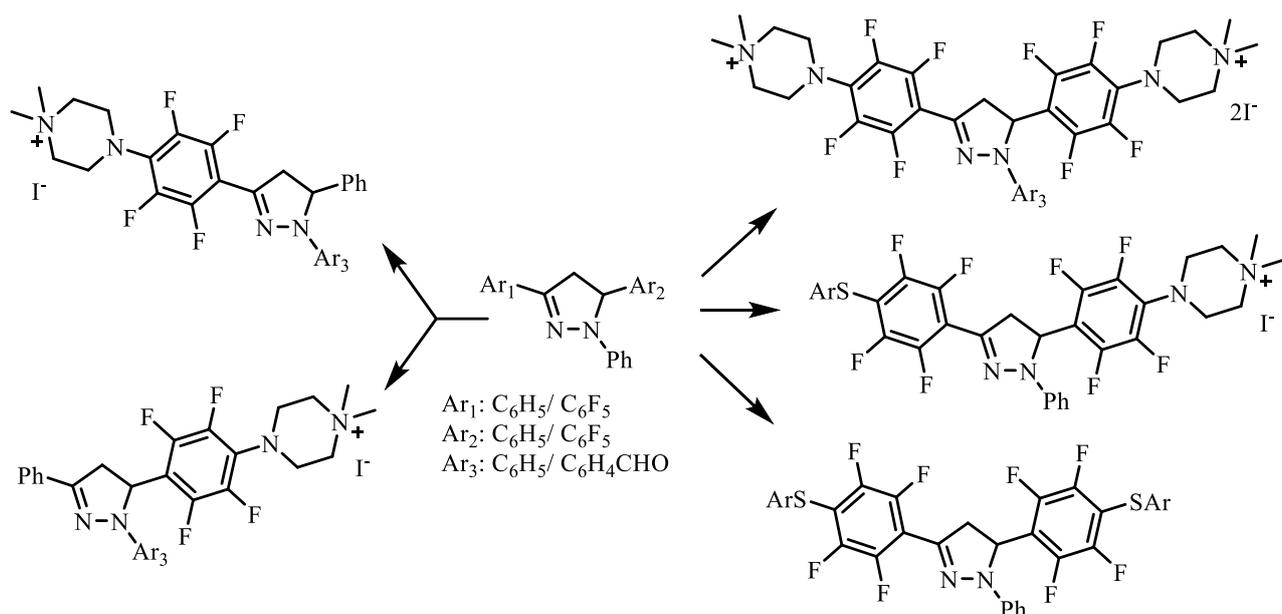
Гаврилов И.Н.^{1,2}, Ищенко А.В.¹, Каргаполова И.Ю.¹, Орлова Н.А.¹,
Шелковников В.В.¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный национальный исследовательский
университет, Новосибирск, Россия

E-mail: gavrilov@nioch.nsc.ru

Увеличение чувствительности материала к излучению определенной длины волны называют сенсibilизацией, а вещества, обладающие данным свойством, – фотосенсibilизаторами. Такие красители используют в различных фотоматериалах. В данной работе синтезированы красители на основе полифторзамещенных триарилпиразолинов, представители которых хорошо себя показали в качестве сенсibilизаторов в позитивных фоторезистах.



Серосодержащие фрагменты введены в молекулы красителей в виде арилтиольных заместителей. Для лучшей совместимости с ионным соинициатором сформирован катионный центр на основе четвертичных аммонийных солей. Введение альдегидной группы открывает возможность использования полученных соединений в качестве донорных блоков в синтезе поликатионных тиакарбодиазидов, обладающих повышенной растворимостью в биологических средах.

Все синтезированные соединения поглощают в области ~360-390 нм и обладают интенсивной зеленой люминесценцией.

Синтез гидразида циануксусной кислоты и исследование его реакции с хлорэтинилфосфонатом

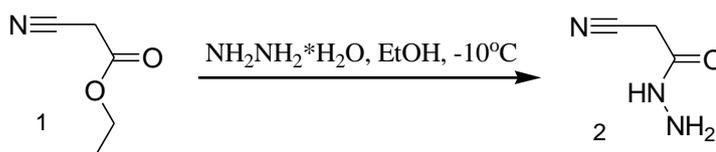
Герасимова Е.А.¹, Чекалов А.П.², Свинцицкая Н.И.¹, Егоров Д.М.¹

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

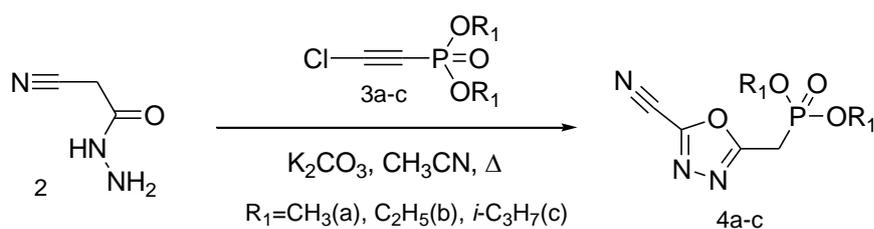
²Псковский государственный университет, Псков, Россия

E-mail: diavoly@mail.ru

Этилцианоацетат является исходным веществом на базе которого получают многие классы гетероциклических соединений. Стандартными для него реакциями являются – реакции конденсации и нуклеофильного замещения эфирной группы с последующей циклизацией. Так реакция этилцианоацетата с гидризин гидратом в этаноле при нагревании приводит к производному пиразола, однако если эту реакцию провести при охлаждении (-10°C) то реакция останавливается на стадии гидразинолиза.



Полученный гидразида циануксусной кислоты **2** нами был в дальнейшем введен в реакцию с хлорэтинилфосфонатами. Исследуемая реакция позволяет использовать гидразиды кислот в синтезе 1,3,4-оксадиазолов без использования дополнительных катализаторов. Показано, что реакция протекает ацетонитриле при кипении с высокой хемо- и региоселективностью. Выход конечных соединений составил 87-91%.



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

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание FSEN-2023-0002). С использованием оборудования ИЦ СПбГТИ (ТУ).

Синтез и бактерицидные свойства нового представителя сульфонамидов

Глинов К.А.¹, Маилов А.С.¹, Веремейчик Я.В.¹, Крупин А.С.², Галеева А.И.²,
Галяметдинов Ю.Г.²

¹Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,
Калининград, Россия

²Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия

E-mail: k.a.glinov@gmail.com

Предлагается вариант реакции Дильса-Альдера для формирования сульфонамидной функции в составе бензотиозинового фрагмента на основе разработанной ранее методике [1] между N-сульфиниланилинами (в роли диена) и малеинамидами аминокислот (в роли диенофила). Схема синтеза представлена на Рисунке 1. Структуры полученных соединений были установлены с помощью методов ИК-Фурье спектроскопии и ЯМР-спектроскопии высокого разрешения (¹H, ¹³C, 400 МГц).

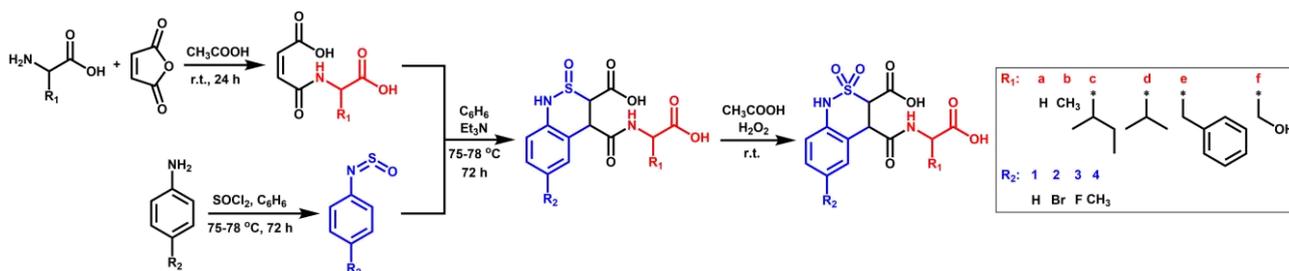


Рис. 1. Схема синтеза

Синтезированные соединения были исследованы на предмет антибактериальной активности диско-диффузионным методом [2]. В качестве контроля использовался ампициллин в концентрации 10 мг/мл. Наибольшую активность показало соединение *4e* (4-((1-карбоксит-2-фенилэтил)карбамоил)-6-метил-3,4-дигидро-1H-бензо[e][1,2]тиазин-2,2-диоксид-3-карбоновая кислота) против грамположительных бактерий (*B. subtilis*). Зона лизиса соединения *4e* (1,4 см) сравнима с контролем ампициллина (1,5 см). Для соединения *4e* было проведено исследование люминесцентных свойств на спектрофлуориметре. Был определен максимум поглощения при длине волны 269 нм; максимумы возбуждения и эмиссии находятся в области 250 нм и 315 нм, соответственно. Был рассчитан относительный квантовый выход по хинин сульфату – 0,8% и определены коэффициенты молярной экстинкции в воде и в этаноле ($\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 12690$; $\epsilon(\text{EtOH}) = 15920 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$).

Список литературы

- [1] Маилов А.С., Глинов К.А. и Веремейчик Я.В. // Сборник тезисов Санкт-Петербург. 3–6 июля 2023 г. УДК. 537. С. 136.
[2] Семина Н. А. и др. // Методические указания МУК. 2004. Т. 4. С. 1890-04.

Синтез производных 6-арил(алкил)-5-циано-2-тиопиримидинона и анализ их потенциальной биоактивности *in silico*

Гордунов Г.А.¹, Минеева И.В.¹

¹Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Республика Беларусь

E-mail: i.mineyeva@yandex.ru

Получена серия новых соединений, содержащих тиопиримидиновые фрагменты с различными функциональными группами, и проведен комплексный прогноз фармакологической активности с использованием компьютерных технологий *in silico* на платформе PassOnline (рис. 1).

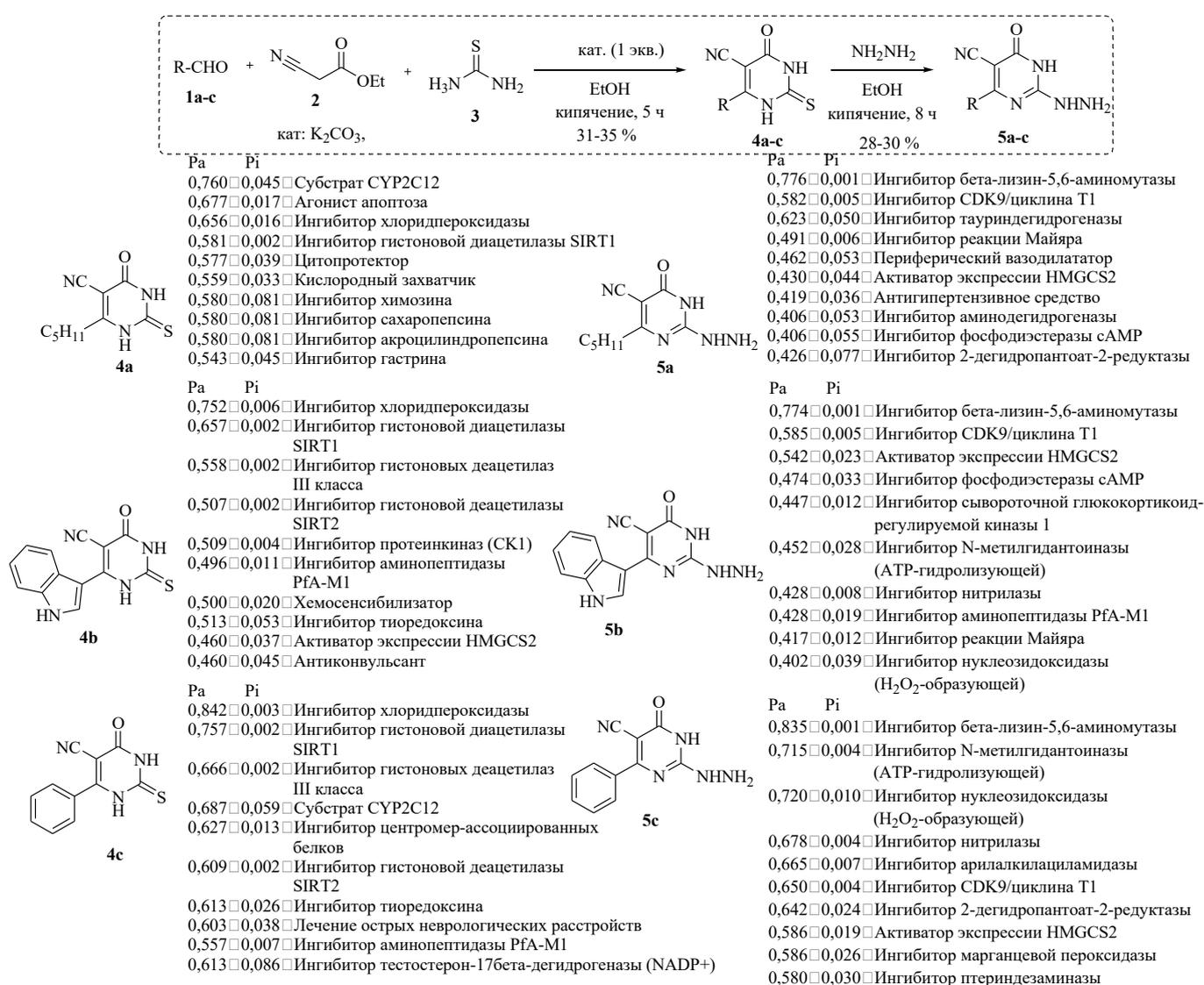


Рис. 1. Структура, выход и прогнозируемые свойства соединений **4**, **5**.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ (№ гос.регистрации 20211462, 20212310), проекта БРФФИ (№ гос. регистрации 20231239).

Синтез новых дицианосодержащих производных бензотиадиазола и их гетероциклизация в дибензонафтиридины

Грибанов П.С., Филиппова А.Н., Воробьёва Д.В., Осипов С.Н.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: gribanovps@mail.ru

Полигетероароматические соединения, содержащие π -сопряженные донорно-акцепторные звенья (D-A), привлекают пристальное внимание исследователей, работающих в области фотоактивных материалов. Благодаря своим уникальным электрохимическим и фотохимическим свойствам 2,1,3-бензотиадиазол (Bz) и его производные нашли много важных применений в органической электронике и люминесцентных материалах D-A типа в качестве акцепторной компоненты [1]. Введение дополнительных функциональных групп в Bz-ядро позволяет эффективно осуществлять тонкую настройку фотофизических свойств целевых молекул. Среди различных электроноакцепторных заместителей цианогруппа обладает наиболее сильным акцепторным эффектом и, как следствие, часто используется для снижения НСМО потенциальных фотоактивных молекул. В связи с этим, цианосодержащие 2,1,3-бензотиадиазолы (BzCN) и их новые производные являются важными объектами исследования в данной области [2]. Настоящая работа посвящена разработке эффективных синтетических подходов к новому классу мостиковых изохинолин-содержащих BzCN и производных дибензонафтиридинов (рис. 1) на основе модификации 5,6-дифтор-бензотиадиазолов, оригинальный метод синтеза которых был разработан ранее [3].

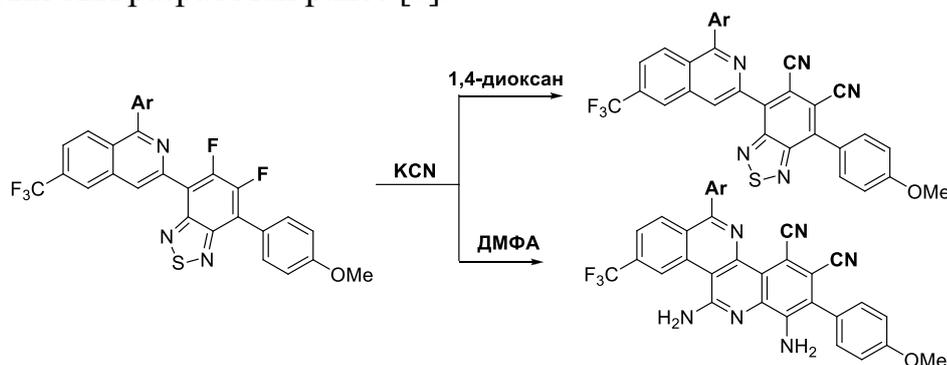


Рис. 1. Модификация 5,6-дифтор-бензотиадиазолов.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 17-73-30036).

Список литературы

- [1] Sukhikh T.S., Ogienko D.S., Bashirov D.A., Konchenko S.N. // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol. 68. P. 651.
 [2] Kumsampao J., Chaiwai C., Chasing P., Chawanpunyawat T., Namuangruk S., Sudyoadsuk T., Promarak V. // Chem. – Asian J. 2020. Vol. 15. P. 3029.
 [3] Griбанов P.S., Vorobyeva V.D., Tokarev S.D., Loginov D.A., Danshina A.A., Masoud S.M., Osipov S.N. // Asian J. Org. Chem. 2022. Vol. 11. P. e202200603.

За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталены: фосфорорганические гетероциклы нового класса

Гришин М.Д., Золотарева Н.В., Корнев А.Н.

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

Нижний Новгород, Россия

E-mail: motvic1999@mail.ru

Диазадифосфапенталены (ДДП) – это новый класс фосфорорганических гетероциклов, главной особенностью которых является двойственность свойств. С одной стороны, за счет высокой энергии ВЗМО они обладают большой донорной способностью, позволяющей вступать в реакции с π – акцепторами. А с другой, они могут проявлять свойства, характерные для синглетных фосфиниденов (рис.1) [1].

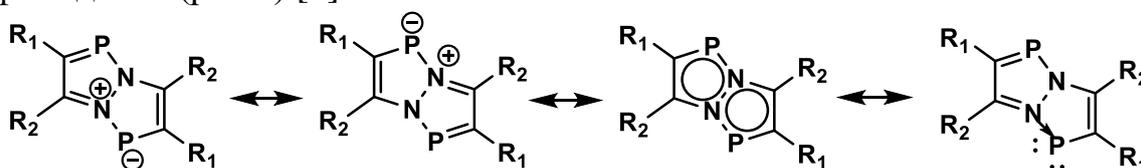


Рис.1. Дуализм свойств ДДП

В настоящей работе рассматриваются синтетические подходы к новым ДДП, содержащим в своем окружении как ароматические, так и алициклические заместители (I-V) (рис.2). Установлено, что новые ДДП обладают сравнительно низкими потенциалами окисления (0.1-0.5 В отн. Ag/AgCl), что позволяет им образовывать комплексы с 1,2,4,5-тетрацианобензолом. Особенностью получаемых комплексов является строго определенная стехиометрия, не зависящая от концентраций исходных соединений [2].

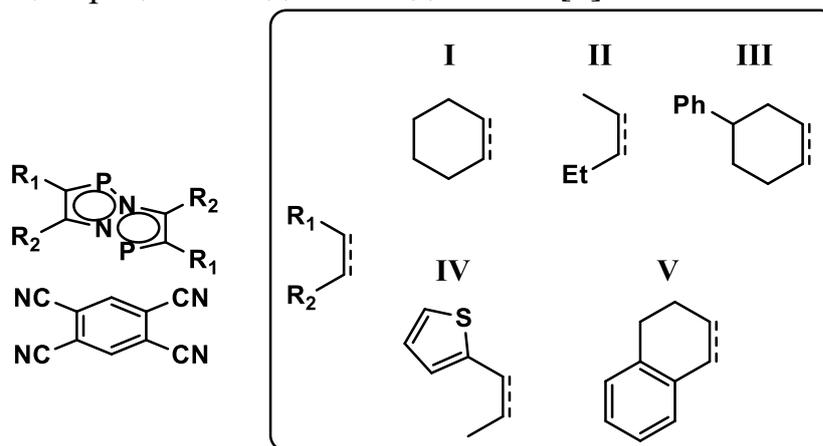


Рис.2. Перечень полученных комплексов ДДП с тетрацианобензолом

Список литературы

[1] Панова Ю. С. и др. // Известия АН. Серия химическая. 2021. Т. 70. С. 1973-1986

[2]. Zolotareva N. et al. // ChemPlusChem. 2023. Т. 88. №. 2. С. e202200438.

Реакции бигетероатомных азотсодержащих гетероциклов с триамминхромтрикарбонилем и гексакарбонилем хрома

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

Установлено, что ароматические конденсированные гетероциклические соединения, содержащие в своем составе атомы азота, такие как бензимидазол (**1a**) и 2-метилбензимидазол (**1b**), в реакциях с гексакарбонилем хрома ($\text{Cr}(\text{CO})_6$) или триамминхромтрикарбонилем ($(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$) способны выступать в качестве лигандов и приводить к получению комплексов **2a,b** соответственно, для которых характерно σ -связывание атомов азота с металлом (схема 1). Образование σ -комплексов может быть подавлено введением в молекулу подобных гетероциклических систем объемных *орто*-заместителей, например, фенильного кольца (соединение **3**), а также в случае сопряжения атомов азота с ароматическим кольцом (соединение **5**). Такие реакции протекают с образованием соответствующих π -комплексов **4** и **6**.

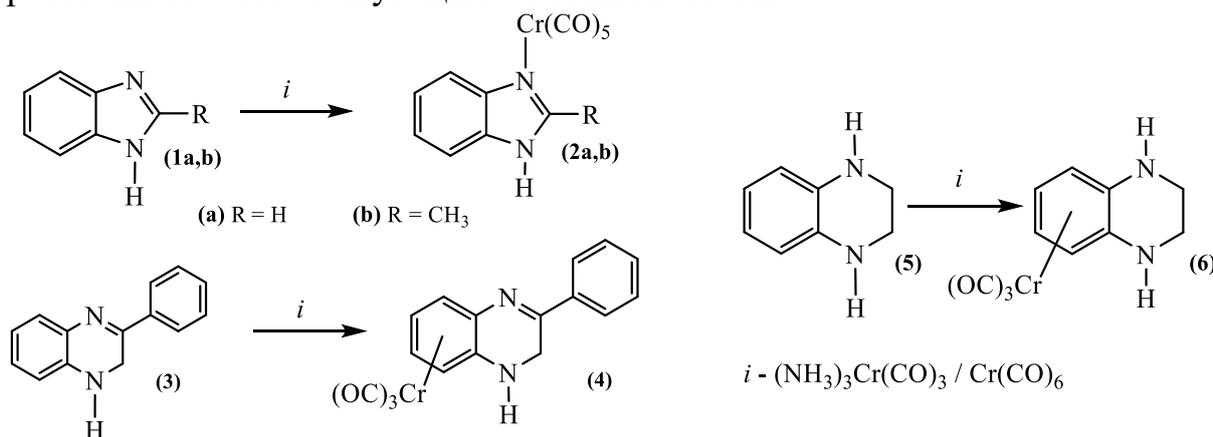


Схема 1

Таблица 1. Некоторые характеристики σ -, и π -комплексов.

Соединение	Выход, %	УФ-спектр, нм	ИК-спектр $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}	Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$ (%))
2a	26	212, 235, 399	1914, 1870	310 $[\text{M}]^+$ (14)
2b	30	206, 398	1922, 1868, 1850	325 $[\text{M}]^+$ (18)
4	34	212, 252, 330	1945, 1853, 1832	344 $[\text{M}]^+$ (24)
6	31	215, 321	1940, 1819	270 $[\text{M}]^+$ (22)

Чистота и строение полученных σ - и π -комплексов подтверждались с помощью различных физико-химических методов анализа (таблица 1), в том числе УФ-, ИК-, ЯМР ^1H -спектроскопией, масс-спектрометрией, ВЭЖХ и РСА.

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

Синтез и люминесценция ацетилацетонатного спироборатного комплекса

Громыко А.А.¹, Мирочник А.Г.², Третьякова Г.О.^{1,2}, Федоренко Е.В.²¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия²ФГБУН Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: gromyko.aa@dvfu.ru

Спироборатные комплексы – тетракоординированные комплексы с двумя π -плоскостями, ориентированными ортогонально друг другу [1]. Спиробораты интересны для изучения как перспективные твердотельные люминофоры в связи с возможностью их применения в оптоэлектронных устройствах [2], люминесцентных сенсорах [2] и биомедицинской визуализации [3]. Ацетилацетонатный спироборатный комплекс с солигандом малоновой кислотой (**AcAcBmal**, Рис. 1а) был получен при взаимодействии ацетилацетона с борной и малоновой кислотами в бензоле при нагревании и перемешивании с ловушкой Дина-Старка.

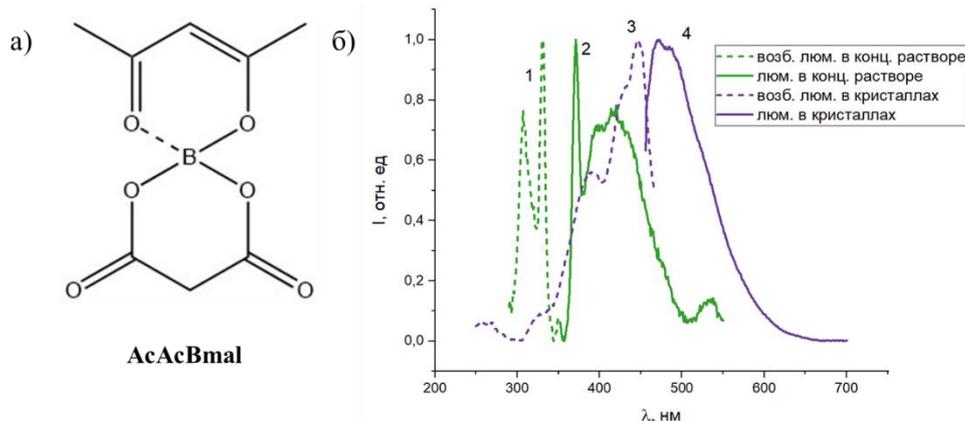


Рис. 1 а) – строение ацетилацетонатного спироборатного комплекса с солигандом малоновой кислотой; б) – нормированные спектры возбуждения люминесценции **AcAcBmal** (1 – концентрированном растворе хлороформа; 3 – в кристаллах) и люминесценции (2 – концентрированном растворе хлороформа; 4 – в кристаллах)

Были исследованы спектрально-люминесцентные свойства полученного комплекса (Рис. 1б). Показано, что при переходе от растворов к кристаллам наблюдается существенное bathochromic смещение спектров и увеличение интенсивности люминесценции, что может быть объяснено ограничением внутримолекулярных вращений, являющихся причиной безызлучательных переходов, в агрегированном состоянии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00463.

Список литературы

- [1] Vogels C.M., Westcott S.A. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 1446-1458.
 [2] Mei J. et al. // Adv. Mater. 2014 V. 26 (31). P. 5429-5479.
 [3] Hong Y., Lam J.W.Y., Tang B.Z. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40 (10). P. 5361-5388.

Тетрельные взаимодействия в ксилизиоцианидных комплексах иридия(III)

Гусак М.Ю., Кинжалов М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
Российская Федерация

E-mail: st094961@student.spbu.ru

Тетрельные связи (ТС) – нековалентное взаимодействие, возникающее между элементами 14 группы и нуклеофильными частицами; ТС относятся к относительно малоизученным нековалентным взаимодействиям [1]. Интерес к изучению ТС с CH_3 -группами обоснован в связи с изобилием таких фрагментов в биологических системах, а так же с точки зрения участие ТС на начальных стадиях органических реакций, протекающих по $\text{S}_{\text{N}}2$ механизму [2]. В работе синтезированы комплексы иридия(III) $[\text{IrX}_3(\text{CNXyl})_2(\text{THT})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; THT = тетрагидротиофен; $\text{Xyl} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-Me}_2$). В кристаллических структурах обоих комплексов зафиксированы укороченные межатомные расстояния между атомами углерода CH_3 -группы и атомом галогена, геометрические обнаруженных межмолекулярных контактов соответствуют ТС ($N_c = d/\sum_{\text{vdW}} = 0.99\text{--}1.00$, $\angle(\text{C}\text{--}\text{CH}_3\cdots\text{X}) = 171.6\text{--}175.2$).

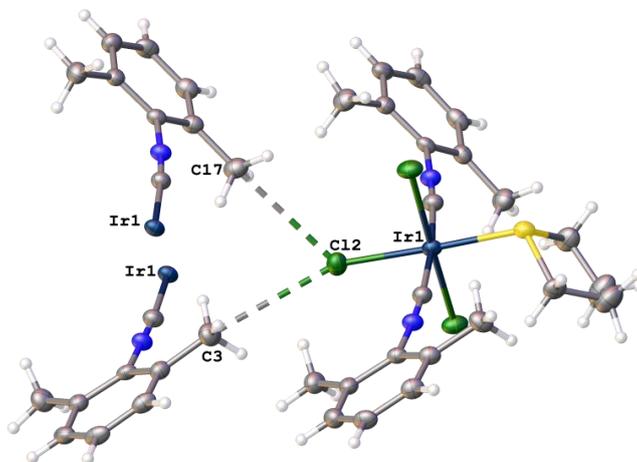


Рис. 1. Супрамолекулярная структура $[\text{IrCl}_3(\text{CNXyl})_2(\text{THT})]$ по данным РСА, контакты $\text{C}_{\text{Me}}\cdots\text{Cl}$ выделены пунктирной линией. Показана только одна из трех молекул $[\text{IrCl}_3(\text{CNXyl})_2(\text{THT})]$ (справа), а для двух других молекул показаны только фрагменты $[\text{Ir}]\text{--}\text{CNXyl}$ (слева).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 21-73-10083) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

Список литературы

- [1] Bauzá, A.; Mooibroek, T. J.; Frontera, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 12317.
[2] Grabowski, S. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 1824.

Азины как прекурсоры 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов

Гусева Е.Н.¹, Гришин М.Д.², Корнев А.Н.²

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

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

E-mail: ekaterina.guseva.03@mail.ru

Азины – это продукты конденсации карбонильных соединений с гидразином, имеющие общую формулу $R_1R_2C=N-N=CR_1R_2$ (R_1 и R_2 – атом водорода или органический радикал). Азины играют важную роль в синтезе лекарственных препаратов и красителей, а также в синтетической химии. В частности, они являются прекурсорами для 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов (ДДП) – нового класса фосфорорганических гетероциклов [1]. Сотрудниками сектора ФОС ИМХ РАН установлено, что природа азинов напрямую определяет свойства конечных ДДП [1,2]. Следовательно, целью настоящей работы является получение новых азинов, содержащих в своем составе разнообразные заместители. В настоящее время ДДП синтезируют в две стадии. Сперва получают 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталены (дихлориды ДДП) взаимодействием азинов с трихлоридом фосфора. Затем дихлориды восстанавливают металлическим магнием или марганцем (рис.1).

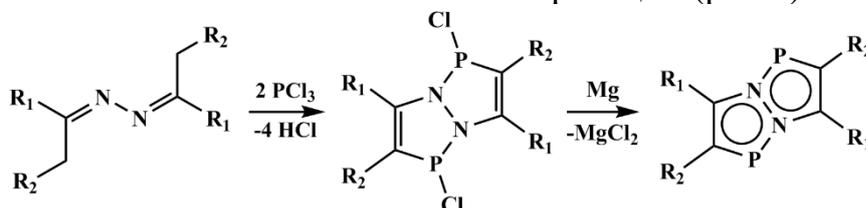


Рис. 1. Синтез ДДП.

В данной работе обсуждается синтез азинов I-VI (рис.2), а также изучение их структурных и электронных свойств.

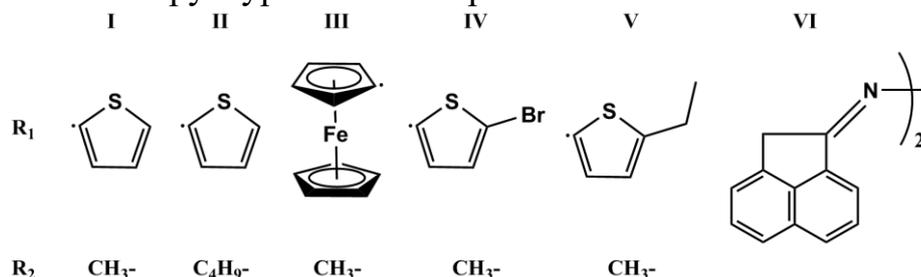


Рис.2. Перечень исходных азинов.

Список литературы

- [1] Панова Ю.С., Христолюбова А.В., Сушев В.В. и др. // Известия АН. Серия химическая. 2021. Т. 10. С. 1973-1986.
[2] Kornev A.N., Panova Y.S., Sushev V.V. et al. // Inorganic Chemistry. 2019. Т. 58 (23). С. 16144-16153.

N-оксильные радикалы в электрохимическом N-O сочетании с органическими азидами

Дворецкий А., Павельев С.А., Терентьев А.О.

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

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

Органические азиды – это доступные и реакционноспособные субстраты, которые могут выступать предшественниками многих классов органических соединений. 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 эквимольных количеств окислителей или восстановителей. Среди всего разнообразия электрохимических процессов можно выделить малоизученную группу реакций, в которых участвуют стабилизированные N-оксильные радикалы [3].

В настоящей работе было обнаружено, что различные N-оксильные радикалы, генерируемые на аноде из соответствующих N-гидроксисоединений, селективно взаимодействуют с органическими азидами 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-оксильного радикалов, синтезированных электрохимически.

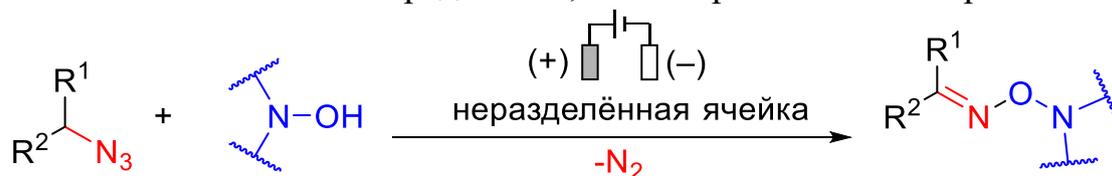


Схема 1. Реакция электрохимического N-O сочетания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ, проект № 22-73-00083.

Список литературы:

[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.

Региодивергентный синтез пиразол-3(5)-илфосфонатов и пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-5(7)-илфосфонатов

Девнозашвили Д.Н., Митрофанов А.Ю., Белецкая И.П.

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

E-mail: david.devnozashvili@chemistry.msu.ru

Сопряженные ионы известны в качестве прекурсоров для получения различных гетероциклических соединений. Производные пиразолов, содержащие фосфорильную группу, представляют особый интерес с медицинской точки зрения. Во-первых, соединения с пиразольными фрагментами проявляют спектр биологически значимых свойств, например, противораковую активность [1]. Во-вторых, фосфорильная группа включена в структуры большого количества биологически активных веществ, метаболитов и т.п. [2]. Региодивергентный подход уже удалось применить для получения некоторых пиразолилфосфонатов [3].

В рамках данного исследования изучалась региоселективность присоединения замещенных гидразинов и аминопиразолов к фосфорилзамещенным сопряженным ионам. В зависимости от растворителя преимущественно образуется продукт первичного присоединения по карбонильной группе (изомеры **a**, **a'**) или тройной связи (изомеры **b**, **b'**) (Рис.1). Проведена оптимизация условий для реакций с 5-метил-1*H*-пиразолил-3-амином; выяснили, что изомеры **a'** образуются с наибольшим выходом в метаноле, а **b'** – в дихлорметане. Получены серии соединений с высокими выходами.

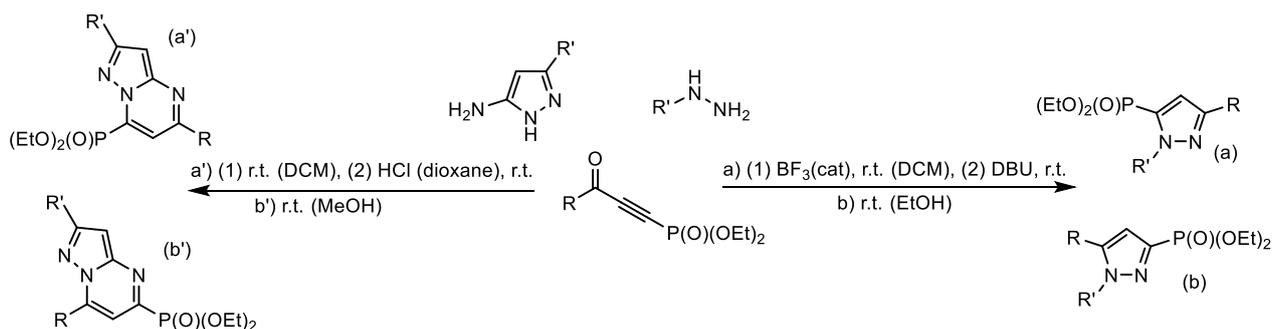


Рис. 1. Схема синтеза пиразолов и пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов

Список литературы

- [1] Ardiansah B. // Asian J. Pharm. Clin. Res. 2017. V. 10(12). P. 45.
 [2] Horsman G. P., Zechel D. L. // Chem Reviews. 2016. V. 117(8). P. 5704–5783.
 [3] Mitrofanov A.Yu., Vychkova V.A., Kalugin D.A., Beletskaya I.P. // Synthesis. 2022. V. 54. P. 1652-1660

Металл-ассиструемое $C(sp^2)H$ -сочетание 1,10-фенантролина в ацетатных комплексах $Mn(II)$: синтез модуляторов активности микромицетов

Демидов В.Н.¹, Матвеев А.А.¹, Глебова И.Б.¹, Мыльникова А.Ю.¹,
 Вошиков В.И.¹, Хамидулин Я.А.¹, Богомолова Е.В.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург,
 Россия

²Ботанический институт им. В.Л. Комарова РАН, Санкт-Петербург, Россия
 E-mail: vndemidov@mail.ru

Ранее нами было установлено, что при термической активации ацетатных комплексов $M(phen)_n(OAc)_m$ таких d-элементов (M) как $Zn(II)$ $[Ar]3d^{10}$, $Cd(II)$ $[Kr]4d^{10}$, $Co(II)$ $[Ar]3d^7$, $Ni(II)$ $[Ar]3d^8$, $Cr(III)$ $[Ar]3d^3$ ($n = 1, 2, 3$, $m = 2, 3$) наблюдается металл-ассиструемое недегидрогенативное $C(sp^2)H$ -сочетание координированного 1,10-фенантролина, приводящее к формированию цианиновых соединений нового структурного класса: наноразмерных электрон-избыточных полиморфных биядерных 1,10-фенантроцианинов или би-1,10-фенантролиленов [1], которые могут быть объединены в общую группу N-гетеробифениленов: $M(phen)_{n-1}(\mu-Biphen)M(phen)_{n-1}(OAc)_{2m}$. Ключевой стадией $C(sp^2)H$ -сочетания координированного 1,10-фенантролина в комплексах d-элементов является нуклеофильное замещение водорода S_N^H .

В настоящей работе суммированы результаты исследования термического поведения комплексов $Mn(II)$ $[Ar]3d^5$ $Mn(phen)_n(OAc)_2$ ($n = 2, 3$). Обнаружено, что и в случае, когда в качестве металлического центра выступают ионы Mn^{2+} , при термической активации 1,10-фенантролиновых комплексов имеет место металл-ассиструемое недегидрогенативное $C(sp^2)H$ -сочетание координированного 1,10-фенантролина и образование пурпурных форм N-гетеробифениленов $Mn^{2+}(phen)_{n-1}(\mu-Biphen)Mn^{2+}(phen)_{n-1}(OAc)_4$. Для них характерно интенсивное поглощение в видимой области, λ_{max} около 540 нм, обусловленное электронными переходами, локализованными преимущественно в пределах мостиковой лигандной N-гетеробифениленовой электронной π -системы. Данные проведенных исследований фунгистатической активности показывают, что биядерные N-гетеробифенилены $Mn(II)$ представляют интерес в качестве «мягких» модуляторов активности микромицетов (фунгистатиков).

Работа выполнена в ИХС РАН, тема госбюджета: “Физико-химич. основы неорган. синтеза микро- и наноструктур. неорган., органо-неорган. и керамич. материалов и покрытий для био-, энерго- и ресурсосберег. технологий” (102105050 1070-0-1.4.3, № 0097-2022-0006), а также в Ботаническом ин-те РАН, тема госбюджета: “Биоразнообразии, экология и структурно-функц. особенности грибов и грибоподобных протистов” (122011900033-4).

Список литературы

[1] Демидов В.Н. Автореф. дисс... д.х.н. СПб, 2010.

Модификации природных хлоринов на периферии макроцикла как направление в создании конъюгатов для ядерной медицины

Демина А.И.¹, Денисова Е.С.¹, Островерхов П.В.¹, Погорилый В.А.¹, Суворов Н.В.¹, Плотникова Е.А.^{1,2}, Шашкова Е.К.³, Грин М.А.¹

¹*Институт тонких химических технологий, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*

²*Московский научно-исследовательский онкологический институт им. П.А. Герцена, Москва, Россия*

³*Государственное бюджетное общеобразовательное учреждение города Москвы «Школа № 1391», Москва, Россия*

E-mail: d.a.i00@mail.ru

Одной из тенденцией при создании радиофармацевтических препаратов является конъюгирование двух или более молекул, одна из которых служит вектором, а другая – хелатирующим фрагментом для радиоизотопов. Также в структуру таких конъюгатов входят линкерные молекулы, которые позволяют минимизировать стерическое взаимодействие между составляющими частями и обеспечить одновременную доставку обоих фрагментов в зону интереса.

В данной работе в качестве таргетной молекулы были использованы природные хлорины, обладающие способностью накапливаться преимущественно в опухолевой ткани. Также соединения хлоринового ряда обладают высокой химической устойчивостью и относительно простой и стабильной структурой [1].

В качестве хелатора в работе используются диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА) и сходные по строению фрагменты. ДТПА, как и ее аналоги, обладает высоким сродством к катионам металлов и свойствами к связыванию с радиоактивными изотопами, выступая в качестве хелатора [2].

В данной работе был получен ряд перспективных для использования в ядерной медицине молекул и изучены их физико-химические и биологические свойства.

Исследование проведено в рамках проекта «Радиофармпрепараты» в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства РТУ МИРЭА «Приоритет-2030».

Список литературы

[1] T.K. Lee, E.D. Baron, T.H.H. Foster // J Biomed Opt. 2008. №3. P.1-8.

[2] W. Krause, G. Schuhmann-Giampieri, M. Bauer, W.R. Press, P. Muschick // Invest Radiol. 1996. №31. P. 502-511.

Синтез новых α , β -ненасыщенных карбонильных соединений, содержащих циклопропанольные фрагменты, и прогноз их биологических свойств *in silico*

Догель А.Я.¹, Франтов Д.И.¹, Минеева И.В.^{1,2}

¹Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Республика Беларусь

²Белорусский Государственный Университет, НИИ Физико-химических проблем, Минск, Республика Беларусь,

E-mail: i.mineyeva@yandex.ru

На основе кетонов **1** и **2**, изатина (**3**), ароматических альдегидов **4a-c** с умеренным выходом были получены новые α , β -ненасыщенные карбонильные соединения **5-8**, содержащие циклопропанольные фрагменты (рис. 1).

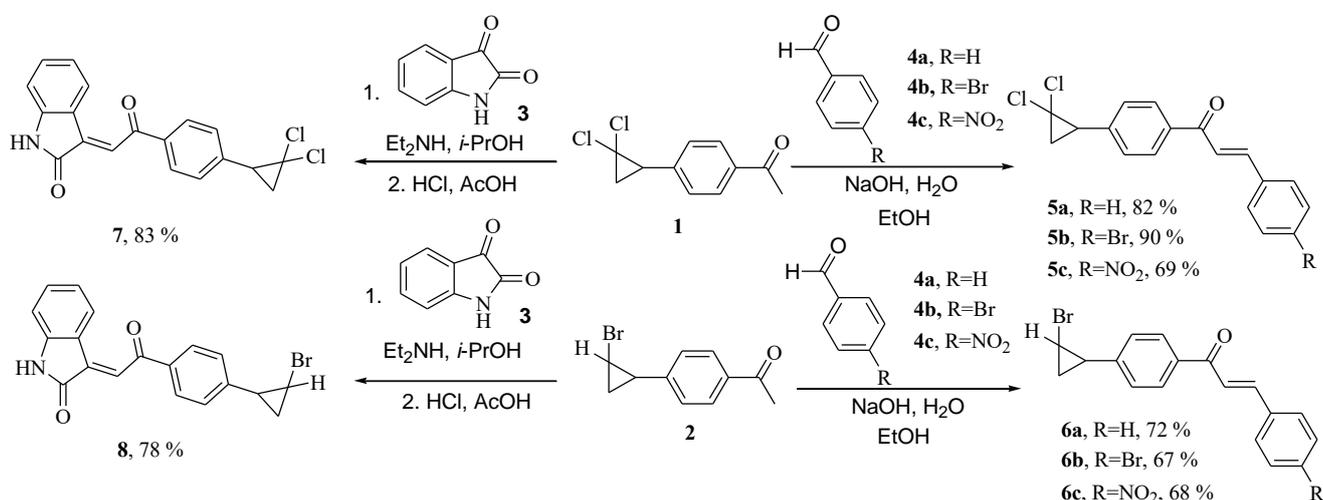


Рис. 1. Основная схема синтеза ключевых соединений **5-8**.

Комплексный прогноз возможных биологических свойств *in silico* соединений **5-8** был проведен при помощи модуля PASS Online (табл. 1).

Таблица 1. Биологические свойства соединений **5-8**, рассчитанные *in silico*.

Соединение	P_a , вероятность появления свойства	Наиболее вероятное свойство, активность
5a	0,978	Стимулятор липопротеинлипазы
5b	0,972	Стимулятор липопротеинлипазы
5c	0,966	Стимулятор липопротеинлипазы
6a	0,784	Ингибитор ферулоилэстеразы
6b	0,870	Ингибитор ферулоилэстеразы
6c	0,720	GST A субстрат
7	0,959	Стимулятор липопротеинлипазы
8	0,625	Антагонист никотиновых альфа-2-бета-2-рецепторов

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ (№ гос.регистрации 20211462, 20212310).

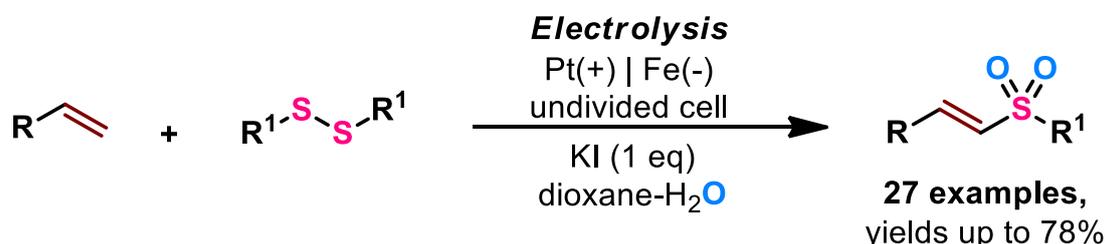
Электрохимическое сульфонирование алкенов дисульфидами

Доронин М.М.¹, Мулина О.М.¹, Терентьев А.О.¹

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

E-mail: doroninmm97@gmail.com

В последние годы активно исследуются электрохимические подходы к образованию разнообразных химических связей, поскольку в них окислитель заменен на доступный электрический ток. Растущий интерес к этому подходу обусловлен тем, что многие электрохимические процессы протекают в мягких условиях без необходимости в стехиометрическом количестве некоторых реагентов. Тем не менее, многие реакции, протекающие в условиях электросинтеза, требуют тщательного подбора параметров [1]. Особо интересны процессы, приводящие к образованию связей C-S в электрохимических условиях, так как они позволяют разнообразить методы получения сераорганических соединений сложного строения. Часто в качестве S-компоненты в этих реакциях выступают тиолы, для которых характерны побочные процессы димеризации с образованием относительно инертных в электросинтезе дисульфидов. Однако же, до настоящей работы, не было известно о возможности дисульфидов выступать в роли сульфонилирующих агентов в условиях электросинтеза.



Нами был обнаружен редкий пример использования относительно инертных в электрохимических условиях дисульфидов, приводящий исключительно к продуктам сульфонирования алкенов с использованием неразделенной электрохимической ячейки в гальваностатическом режиме. Тщательный подбор системы растворителей, электролита и материалов электродов способствует эффективному протеканию сульфонирования алкенов с образованием транс-винилсульфонов [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-10016).

Список литературы

- [1] Yan, M.; Kawamata, Y.; Baran, P.S.; Chem. Rev., 2017, 117, 13230-13319.
[2] Mulina, O.M.; Doronin, M.M.; He, L.-N.; Terent'ev, A. O.; Org. Chem. Front., 2023, 10, 3559-3566.

Каркасные Fe-силсесквиоксан-ацетилацетонатные комплексы

Дубинина К.Д.¹, Биляченко А.Н.^{1,2},
Хрусталева В.Н.², Помбейро А.³

¹Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы,
Москва, Россия

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

³ Universidade Nova de Lisboa, Lisbon, Portugal

E-mail: kristina.dubinina1910@gmail.com

Металлокомплексы на основе силсесквиоксановых лигандов имеют разнообразную молекулярную геометрию и отличаются широким спектром практических приложений [1].

В нашей работе исследован удобный метод получения комплексов Fe-силсесквиоксанов с дополнительными ацетилацетонатными лигандами (Рис.1). Установлено, что комплексы имеют различную каркасную структуру, управляемую выбором иона щелочного металла (Li-Na-K).

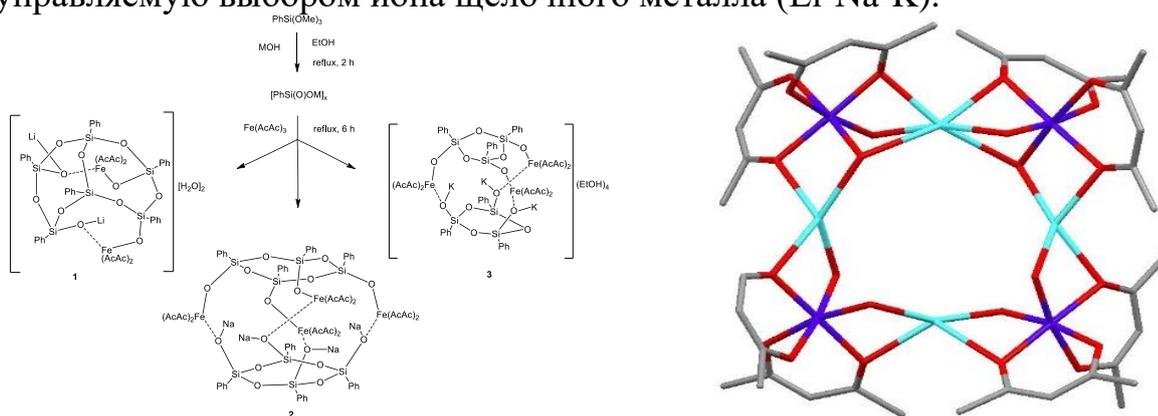


Рис. 1. Слева – общая схема синтеза Fe-силсесквиоксан-ацетатных комплексов, справа – молекулярная структура Fe₄Na₄-каркаса

Октядерный (Fe₄Na₄) комплекс обладает высокой каталитической активностью в реакциях окислительной функционализации алканов и циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам.

Детали синтеза, структуры и каталитических свойств будут представлены на докладе.

Исследование поддержано Российским научным фондом, проект №22-13-00250.

Список литературы

[1] Levitsky M.M., Zubavichus Y.V. // Journal of cluster science. 2019. V. 30. P. 1283 – 1316.

Синтез 3-замещённых хинолинов на основе золото-катализируемого сочетания электрон-дефицитных алкинов

Чикунова Е.И.¹, Дубовцев А.Ю.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
Россия

E-mail: a.dubovtsev@spbu.ru

Соединения, содержащие хинолиновый каркас, проявляют широкий спектр полезной биологической активности и часто становятся целью для химиков-синтетиков [1,2]. В частности, синтез 3-замещённых хинолинов представляет серьёзную синтетическую задачу, и ряд недавних исследований посвящён её решению [3,4].

Нами предложен альтернативный способ синтеза хинолинов, несущих разнообразные заместители в положении 3. Данный метод использует электрон-дефицитные алкины, как двухатомные строительные блоки, в сочетании с *o*-аминоарилкарбонильными соединениями. Найденные оптимальные золото-катализируемые условия позволяют получать широкий спектр целевых продуктов с высокой толерантностью к функциональным заместителям. Синтетический потенциал метода проиллюстрирован успешными пост-функционализациями полученных соединений, включающими синтез потенциального лекарственного препарата. На основе экспериментальных данных предложен механизм изучаемого золото-катализируемого сочетания. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 23-73-10008).



Список литературы

- [1] Alves M. J., Ferreira I. C. F. R., Dias J., Teixeira V., Martins A., Pintado M. // *Planta Medica*. 2012. Т. 78 (16). С. 1707-1718.
- [2] Cinelli M. A., Li H., Chreifi G., Poulos T. L., Silverman R. B. // *Journal of Medicinal Chemistry*. 2017. Т. 60 (9). С. 3958-3978.
- [3] Zhao X., Song X., Jin H., Zeng Z., Wang Q., Rudolph M., Rominger F., Hashmi A. S. K. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2018. Т. 360 (14). С. 2720-2726.
- [4] Rode, N. D., Arcadi, A., Di Nicola, A., Marinelli, F., Michelet, V. // *Organic Letters*. 2018. Т. 20 (17). С. 5103-5106.

Синтез и биологические свойства конъюгатов полиэдрических гидридов бора с акридином

Дударова Н.В., Друзина А.А., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И.
 Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
 Москва, Россия
 E-mail: nadezjdino_96@mail.ru

В настоящее время в связи с распространенностью онкологических заболеваний актуальной задачей является создание новых эффективных препаратов для их лечения. Одним из перспективных методов лечения онкологических заболеваний является бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) рака. Этот метод основан на селективном накоплении в раковых клетках изотопа ^{10}B и последующей обработке их потоком тепловых нейтронов, что позволяет селективно разрушать клетки опухоли, не затрагивая окружающую здоровую ткань [1]. Конъюгаты полиэдрических гидридов бора с акридином представляют интерес для использования их в качестве потенциальных БНЗТ-агентов. Акридин способен интеркалировать с ДНК и селективно накапливаться в ядрах клеток, встраиваясь между парами оснований нуклеиновых кислот [2], поэтому такие структуры могут быть перспективными соединениями для доставки бора в раковую опухоль. В представленной работе по Cu(I)-катализируемой реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения алкинов к азидам был получен ряд конъюгатов полиэдрических гидридов бора с 9-замещенным акридином, сравнительная антипролиферативная активность которых была изучена совместно с сотрудниками Химического факультета МГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00160).

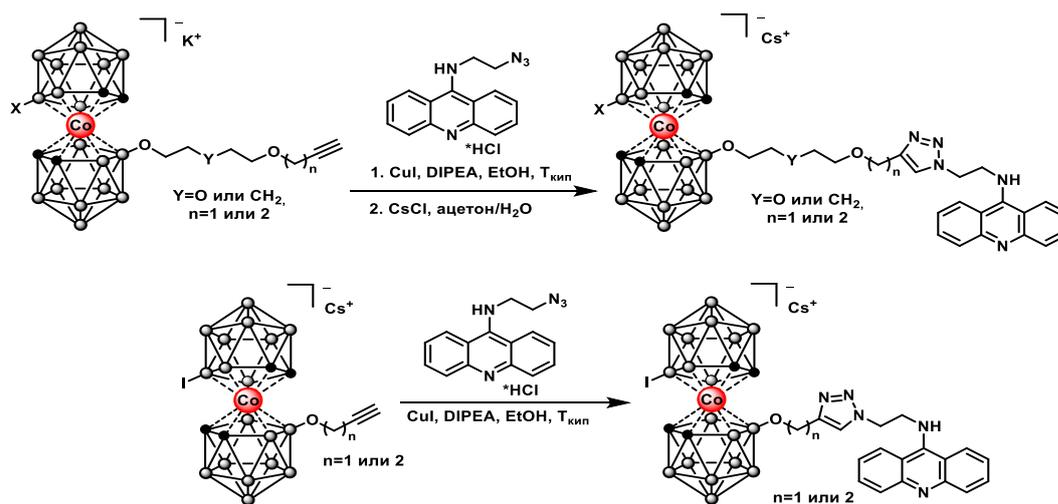


Рис. 1. Синтез борсодержащих акридинов.

Список литературы

- [1] Nuez-Martinez M., Pinto C. I. // *Cancers*. 2021. Vol. 13. P. 6367-6389.
 [2] Zang B., Li X. // *Expert opinion on therapeutic patents*. 2014. Vol. 24. P. 647-664.

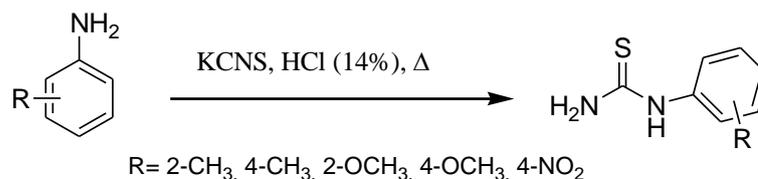
Синтез арилтиомочевин и исследование их реакционной способности

Адкина А.А.¹, Чекалов А.П.², Егорова А.В.¹, Егоров Д.М.¹¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия²Псковский государственный университет, Псков, Россия

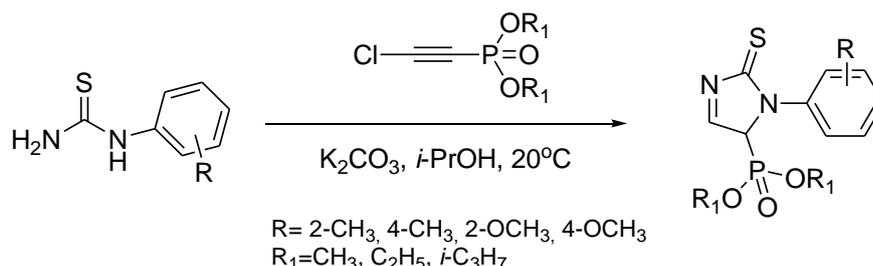
E-mail: diavoly@mail.ru

Циклические соединения в состав которых входят атомы азота и серы являются актуальными объектами для исследований. Это обусловлено широким потенциалом их применения. Особое место они занимают в создании новых веществ с выраженной биологической активностью.

Арилтиомочевины являются перспективными структурными блоками для синтеза различных гетероциклических соединений – имидазолов, тиазолов, пиримидинов и их производных. Нами был реализован синтез ряда арилтиомочевин по реакции соответствующих ароматических аминов с изотиоцианатом калия.



Для модификации полученных арилтиомочевин был использован пуш-пульный галогенацетилен – хлорацетиленфосфонат. Ранее он хорошо зарекомендовал себя в реакциях, направленных на модификацию моно- и бинуклеофильных реагентов. Наличие в молекуле нескольких нуклеофильных центров позволяет предполагать различные направления протекания реакции.



Строение полученных соединений было изучено по данным ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C, ³¹P. Показано, что первичная атака протекает именно атомом азота группы NH₂ с последующей циклизацией. Сохранение тионного фрагмента подтверждается сигналами данной группы в спектрах ЯМР ¹³C в области 200 м.д.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание FSEN-2023-0002). С использованием оборудования ИЦ СПбГТИ (ТУ).

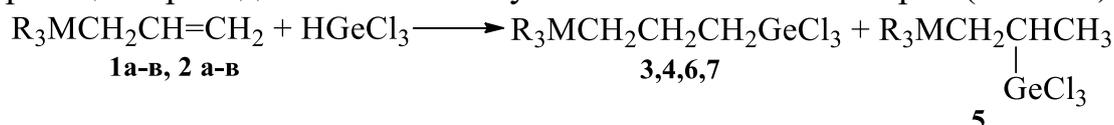
Гидрогермирование аллилсиланов и -германов трихлоргерманом

Ефименко Д.А., Лахтин В.Г., Шестакова А.К., Филиппов А.М., Сокольская И.Б., Стороженко П.А.

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементорганических соединений, Москва, Россия

E-mail: dmitriy.efimenko94@mail.ru

Исследованы реакции гидрогермирования аллилсиланов (АС) и -германов (АГ) R_3MAlI ($M = Si, Ge; R = Cl, EtO, Me$) трихлоргерманом. Эти реакции проводили в обычных условиях без катализаторов (схема 1)



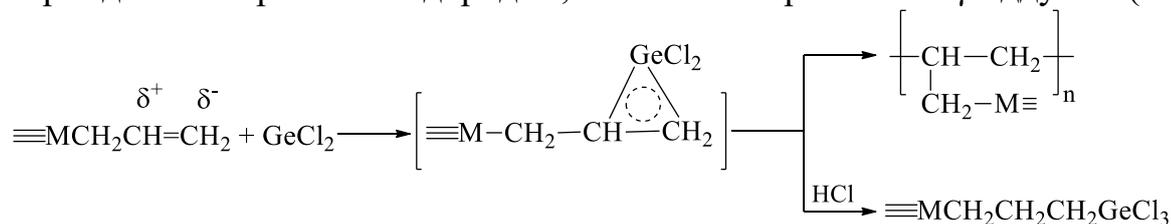
1а : $M = Si, R = Cl$; **1б** : $M = Si, R = OEt$; **1в** : $M = Si, R = Me$;
2а : $M = Ge, R = Cl$; **2б** : $M = Ge, R = OEt$; **2в** : $M = Ge, R = Me$;
3 : $M = Si, R = Cl$; **4,5** : $M = Si, R = Me$; **6** : $M = Ge, R = Cl$;
7 : $M = Ge, R = Me$.

При гидрогермировании Me_3SiAlI трихлоргерманом зафиксированы незначительные количества β -аддукта, но, главным образом, во всей серии опытов образуются γ -аддукты. При наличии в исходных олефинах группировки $(EtO)_3M$ образуются лишь вязкие неперегоняемые продукты, в которых по данным ЯМР-¹H спектров преобладают сигналы этокси-групп. Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица. Гидрогермирование АС и АГ трихлоргерманом.

№№ пп	Исходный олефин	Продукт реакции	Выход, % теор.	Т кип./ мм рт.ст.	n_D^{20}
1	1а	$Cl_3Si(CH_2)_3GeCl_3$ (3)	72.1	110/5	1,5042
2	1б	-	-	-	-
3	1в	$Me_3Si(CH_2)_3GeCl_3$ (4) $Me_3SiCH_2CH(CH_3)GeCl_3$ (5)	44.4 9.7	58-60/2-3*	1,4751*
4	2а	$Cl_3Ge(CH_2)_3GeCl_3$ (6)	67.3	120/3	1,5305
5	2б	-	-	-	-
6	2в	$Me_3Ge(CH_2)_3GeCl_3$ (7)	42.7	77/1-2	1,4883

Из всех предполагаемых в литературе механизмов наиболее вероятным представляется протекание этих реакций через образование нестойких трехчленных гетероциклов, так как при присоединении гермилена $GeCl_2$ к олефину возможна делокализация электронной плотности $C=C$ -связи. В этом случае, в результате последующей атаки промежуточного гермациклопропанового интермедиата хлористым водородом, возможно образование γ -аддукта (схема 2):



Хелатирующие агенты на основе имидазолсодержащих пептидов для применения в радиодиагностике

Жамбеева И.М., Тихонов С.И., Грин М.А.

МИРЭА – Российский Технологический Университет, Москва, Россия

E-mail: tihonov_s@mirea.ru

Радионуклидная диагностика заключается в получении изображения внутренних органов при помощи радиофармацевтических препаратов, введённых в организм пациента. Для получения устойчивого препарата необходимо наличие стабильного комплекса радиометалл-хелатор. Лиганды, содержащие несколько донорных атомов образуют более стабильные комплексы за счет своей геометрии. В белках такими лигандами выступает гистидин, также возможно использование других имидазолов таких, как гистамин. В качестве агента доставки хорошо подходят фотосенсибилизаторы на основе производных природных хлоринов.

В данной работе был осуществлен подбор условий для синтеза пептидных хелаторов на основе аспарагиновой кислоты, гистидина и гистамина. Далее полученный хелатор присоединяли к производному хлорина еб.

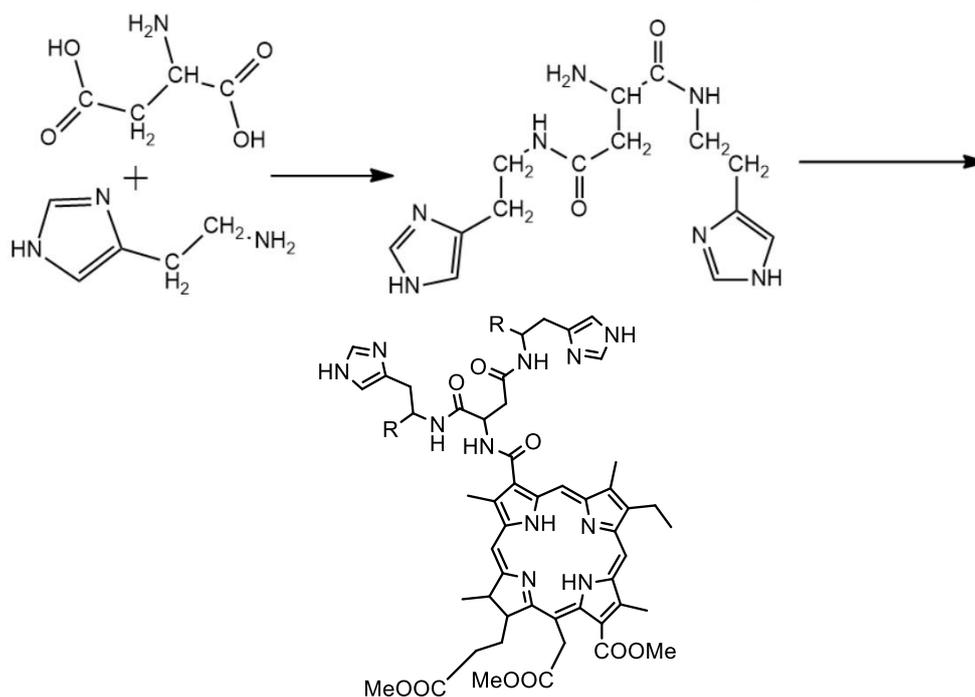


Рис.1 Схема получения конъюгата пептидного хелатора и фотосенсибилизатора.

Хелаторы также были протестированы на связывание с холодными аналогами радиоактивных металлов.

Синтез производных бензилиден-сукцинимидов и индолизинов для дальнейшего их применения в области медицины

Жихрева А.В., Чупахин Е.Г.

Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

E-mail: anastasiazhikhreva@gmail.com

Индолизин - азотсодержащий гетероцикл, является базовой структурной многих природных соединений и обладает разнообразной биологической активностью. Синтетические производные индолизина также заслуживают особого внимания благодаря своим фармакологическим свойствам. Некоторые производные обладают флуоресцентными свойствами и могут быть использованы в качестве органических флуоресцентных молекул. Бензилиден-сукцинимиды являются высоко реакционноспособными синтонами и могут действовать как электрофил, так и как нуклеофил. Возможность выбора различных методов синтеза и потенциала модификации позволяет повышать и варьировать их активности и стабильности. В настоящей работе были получены различные бензилиден-сукцинимиды (2.6_{a-c}). Схема синтеза указана под цифрой I. На первой стадии проводили нитрование ацетанилида. Далее полученный п-нитроанилин (2.2) превращали в нитрофенилмалеимид (2.4) двумя стадиями по методике. После следовала реакция Виттига с соответствующими альдегидами. Полученные продукты нитробензилиден-сукцинимиды (2.5_{a-c}) фильтровали, осадок высушивали и далее проводили реакцию замещения. Окончательную очистку продуктов (2.6_{a-c}) осуществляли колоночной хроматографией. Синтез индолизина представлен на схеме под цифрой II. Индолизин (2.8) получали путем УФ-облучения диазосоединения (2.7) Полученный продукт очищали путем колоночной хроматографии. Далее для увеличения фотофизической свойств проводили ипсо-замещение. Полученный продукты (2.6_{a-c}) и (2.9) показал отличные фотофизические свойства.

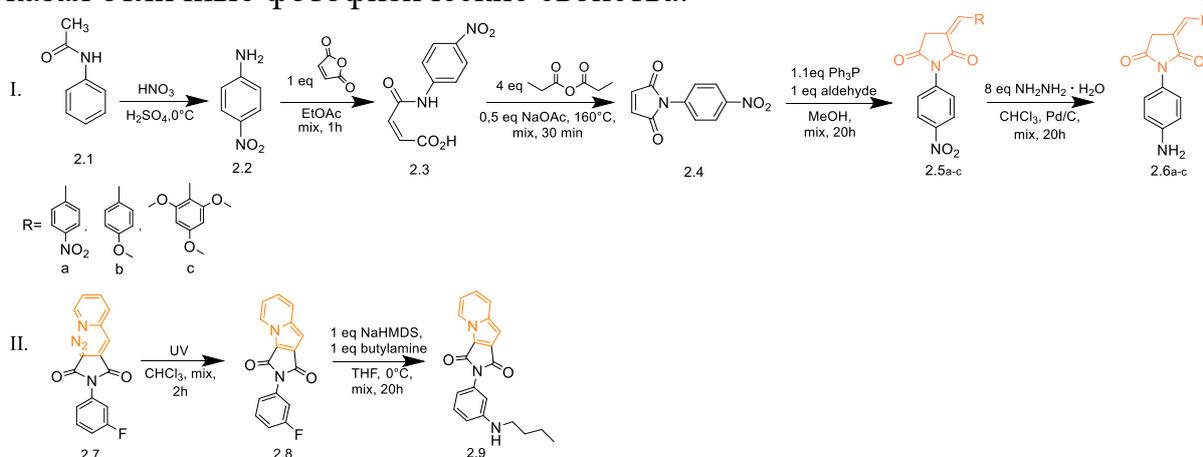


Схема синтеза бензилиден-сукцинимидов (I) и индолизинов (II)

Синтез новых гидроксамовых кислот, содержащих арилзамещённые ядра 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазола, в качестве потенциаторов антибактериальных препаратов

Жуковец А.А.¹, Чернышов В.В.¹, Серегина Т.А.², Ревтович С.В.², Касаткина М.А.¹, Юнин М.А.¹, Исакова Ю.Е.¹, Анашкина А.А.², Морозова Е.А.², Куликова В.В.², Альмухаметов А.З.¹, Маннанов Т.А.¹, Черкасова А.И.¹, Терскова А.П.¹, Сольев П.Н.², Митькевич В.А.², Иванов Р.А.¹

¹Научно-технологический университет «Сириус», федеральная территория Сириус, Россия

²Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: nastya.zhukovets0011@gmail.com

Основным компонентом внешней мембраны грамотрицательных бактерий является липополисахарид (ЛПС), а его структурная часть – липид А представляет собой гидрофобный якорь, удерживающий ЛПС в мембране. Ферменты, катализирующие биосинтез липида А в бактериальной клетке, являются перспективными мишенями для создания средств для сочетанной терапии антибиотиками. В настоящей работе в качестве мишени для поиска потенциальных ингибиторов биосинтеза липида А был выбран фермент LpxC (UDP-3-O-(R-3-hydroxyacyl)-N-acetylglucosamine deacetylase). В ходе исследований получен ряд гидроксамовых кислот, содержащих ядра арилзамещённых 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазола, оценена их эффективность в снижении роста клеточных линий *E. coli*, *P. aeruginosa* в присутствии различных антибактериальных препаратов. Обнаружено 6 соединений-лидеров, для которых дополнительно исследованы их ADME свойства. На рисунке 1 представлены кривые роста *P. aeruginosa* в присутствии в качестве антибиотиков налидиксовой кислоты (Nal) и рифампицина (Rif), а также двух соединений-лидеров (**1** и **2**) в качестве потенциаторов их действия.

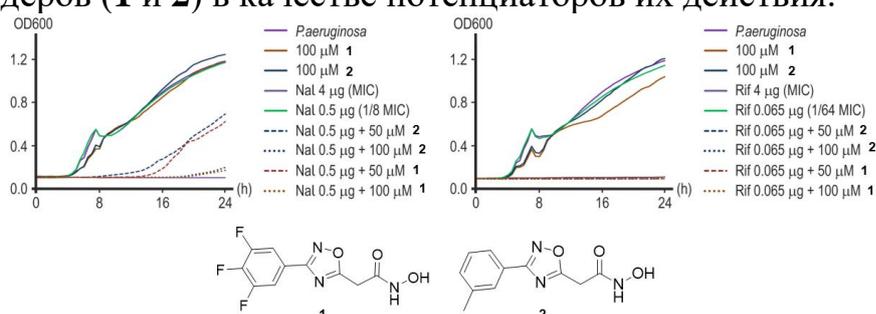


Рис. 1: репрезентативные кривые роста клеточной линии *P. aeruginosa*

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение No. 075-10-2021-113, уникальный идентификатор проекта RF----193021X0001). Авторы выражают благодарность Ресурсным Центрам Аналитических Методов и Медицинской химии университета «Сириус» за получение спектральных и аналитических данных.

Строение и люминесцентные свойства полиметиновых красителей на основе дикетонатов дифторида бора

Заводянский М.А.¹, Свистунова И.В.¹, Герасименко А.В.²

¹Дальневосточный Федеральный университет, Владивосток, Россия,

²Институт химии ДВО РАН, просп. 100-летия Владивостока, г. Владивосток, Россия

E-mail: zavodianskii.ma@dvfu.ru

β -Дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией как в растворах, так и в кристаллах. Люминесцентные свойства кристаллов и растворов β -дикетонатов дифторида бора, в отличие от большинства известных люминофоров, значительно различаются и существенно зависят от концентрации раствора, что представляет уникальную возможность для управления оптическими свойствами функциональных материалов [1].

В работе исследуется два представителя данного класса соединений (рисунок 1).

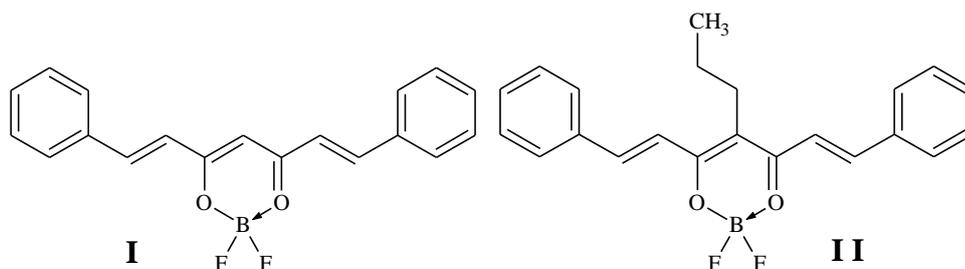


Рисунок 1 – Строение исследуемых β -дикетонатов дифторида бора

На основе проведенного рентгеновского эксперимента было установлено, что кристаллы **I** относятся к моноклинной сингонии, а анализ **II** показал наличие обратимого фазового перехода. Для определения температуры фазового перехода была проведена дифракционная сканирующая калориметрия (ДСК), подтвердившая наличие в структуре обратимого фазового перехода при температуре 9,2°C. При нагревании образца до этой температуры происходит обратимый переход триклинной элементарной ячейки в моноклинную С-центрированную. Сравнение спектров люминесценции показало, что в **II** происходит батохромный сдвиг на 25 нм. Расчеты показали, что относительный квантовый выход раствора **I** равняется 29,8%, в то время как раствор **II** имеет значение относительного квантового выхода 36,5%. Батохромный сдвиг и увеличение значения относительного квантового выхода для раствора **II** объясняется тем, что введение заместителя в гамма положение затрудняет вращение фенильных колец, что приводит к их расположению в плоскостях, близких к плоскости хелатного цикла, увеличивая делокализацию электронной плотности внутри молекулы.

Список литературы

[1] Morgan G.T., Tunstall R. // J. Chem. Soc. 2012. Vol. 53. P. 4138–4141.

Образование комплексов хлориднитридов технеция с гетероциклическими лигандами

Загидуллин К.А., Волков М.А., Новиков А.П., Григорьев М.С.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва,
Россия

E-mail: zagidullink@yandex.ru

В ходе данной работы было получено три новых хлориднитридных комплекса технеция с пиридином, пирaziном и бензотиазолом: $(C_5H_5N)_4[TcNCl] \cdot TcO_4$, $(C_4H_4N_2)_2[TcNCl_2] \cdot MeOH$, $(C_7H_5NS)_4[TcNCl_2]_2 \cdot 2C_4H_8O \cdot H_2O$. Получены монокристаллические образцы данных соединений и проведен рентгеноструктурный анализ. Были проанализированы нековалентные межмолекулярные взаимодействия методом построения поверхностей Хиршфельда для всех полученных соединений, а также проведена оптимизация структур с помощью теории функционала плотности с целью выявления взаимодействий, наиболее сильно влияющих на геометрию молекул данных соединений.

Для всех полученных соединений выполнен термогравиметрический анализ. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-73-01068.

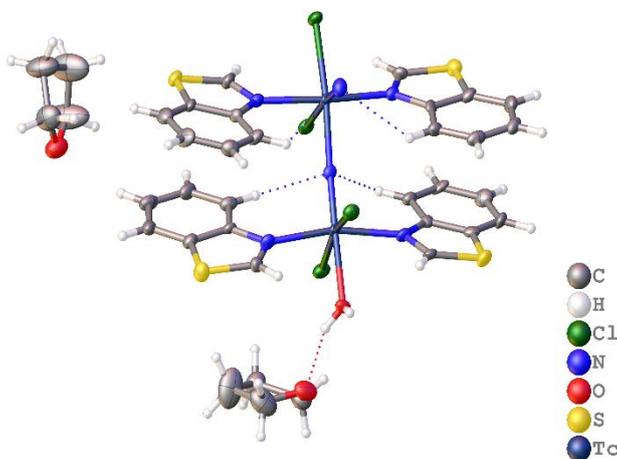


Рис. 2. $(C_7H_5NS)_4[TcNCl_2]_2 \cdot 2C_4H_8O \cdot H_2O$

Сульфонирование енолацетатов: электрохимический подход к синтезу β -кетосульфонов

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

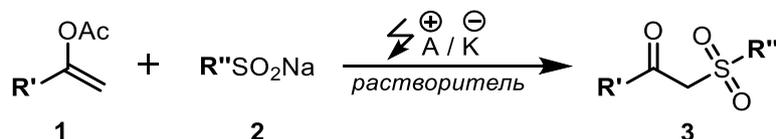
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

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

E-mail: zaikinalaal@gmail.com

Электрохимическое сочетание обладает рядом преимуществ перед классическими реакциями кросс-сочетания, применяемыми в синтезе сераорганических соединений: оно более экологично, поскольку протекает с образованием меньшего количества побочных продуктов и нерегенерируемых отходов, а также за счёт снижения количества стадий синтеза. Эти преимущества обусловлены тем, что в реакцию вступают исходные вещества без предварительной функционализации и введения в них дополнительных уходящих групп [1].

В ходе наших исследований удалось обнаружить процесс окислительного сочетания, протекающий между енолацетатами **1** и сульфинатами натрия **2** под действием электрического тока, приводящий к образованию β -кетосульфонов **3**. Эта реакция позволяет селективно образовать связь углерод-сера, не используя металлсодержащие добавки. Электролиз осуществляется в гальваностатическом режиме в конструктивно простой неразделенной электрохимической ячейке.



Изучено влияние природы растворителя и фонового электролита, соотношения реагентов, материала электродов, а также количества и плотности пропускаемого тока. В оптимальных условиях проведено расширение субстратного ряда. На основе литературных данных [2] и проведенных контрольных опытов был предложен механизм протекания обнаруженного процесса.

Список литературы

[1] Yan M., Kawamata Y., Baran P.S. // *Angewandte Chemie*. 2018. 57(16). 4149–4155.

[2] Mulina, O. M и др. // *European Journal of Organic Chemistry*. 2019. 2019. 4179–4188.

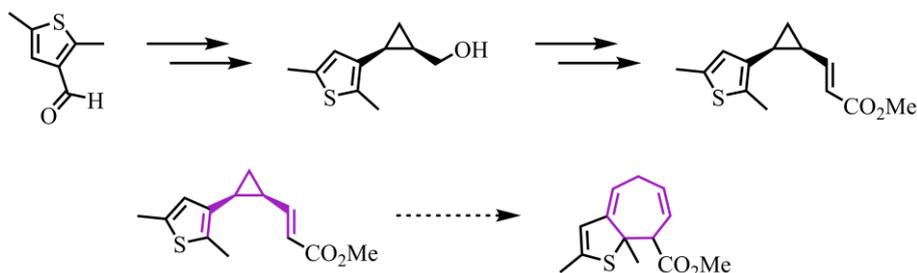
О синтезе 1-тиенил-2-винилциклопропанов и исследовании их термической и фотохимической перегруппировки

Зайцев А.К., Саликов Р.Ф.

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

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

Дивинилциклопропан-циклогептадиеновая перегруппировка – важный метод органического синтеза, позволивший получить ряд природных соединений [1]. Эту перегруппировку обычно относят к перегруппировкам Коупа, однако все описанные в литературе факты можно объяснить, исходя из гипотезы об электроциклической природе реакции, вызванной высоким π -характером циклопропанового кольца. Для установления истинной природы перегруппировки нами было решено изучить её в фотохимических условиях. Существует ряд примеров данной перегруппировки, при которых в качестве одной из двойных связей выступает карбонильная группа [2], имин [3], изоцианат [4] или ароматическая система [5]. В последнем случае после перегруппировки происходит восстановление ароматической системы, что лишает нас информации о стереохимии. В рамках данной работы осуществлен синтез 1-тиенил-2-винилциклопропанов и исследована их способность вступать в данную перегруппировку, происходящую с разрушением ароматической системы, следовательно, с сохранением информации о стереохимии.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 237310181).

Список литературы

- [1] Krüger, S. & Gaich, T. // Beilstein J. Org. Chem. **10**, 183–193 (2014).
- [2] Boeckman, R. K., Shair, M. D., Vargas, J. R. & Stolz, L. A. // J. Org. Chem. **58**, 1295–1297 (1993).
- [3] Boeckman, R. K., Genung, N. E., Chen, K. & Ryder, T. R. // Org. Lett. **12**, 1628–1631 (2010).
- [4] Müller, P., Toujas, J. L. & Bernardinelli, G. // Helv. Chim. Acta **83**, 1525–1534 (2000).
- [5] Allegre, K. & Tunge, J. Aryl vinyl cyclopropane Cope rearrangements. // Tetrahedron **75**, 3319–3329 (2019).

Комплексы редко- и щелочноземельных металлов с пинцерными дифениламидными лигандами: синтез, строение и каталитическая активность

Закария Х.А.^{1,2}, Любов Д.М.¹, Трифонов А.А.^{1,3}

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

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

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: hamzazakor@gmail.com

Пинцерные лиганды находят широкое применение в координационной и металлоорганической химии d-переходных металлов благодаря их прочной тридентатной координации с ионами металлов различной природы.

В настоящем исследовании для синтеза комплексов Ca(II) и Y(III) было предложено использовать новые пинцерные лиганды на основе новых дифениламинов (2-(iPr₂P=E)₂-4-Me-C₆H₃)₂NH (Z = O, S), содержащих в орто-положения фенильных колец донорные P=O, либо P=S группы. С использованием синтетического подхода, основанного на реакциях элиминирования амина, либо алкана при действии дифениламина (2-(iPr₂P=O)₂-4-Me-C₆H₃)₂NH на бис(амидный) Ca[N(SiMe₃)₂]₂(THF)₂, либо трис(алкильный) Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ комплексы соответственно были получены гетеролигандные производные: амидный комплекс кальция [(2-(iPr₂PO)₂-4-Me-C₆H₃)₂N]Ca[N(SiMe₃)₂](THF) и бис(алкильный) комплекс иттрия [(2-(iPr₂PO)₂-4-Me-C₆H₃)₂N]Y(CH₂SiMe₃)₂. Строение полученных металлокомплексов было подтверждено методом РСА и ЯМР спектроскопии. Напротив, в случае серозамещенного дифениламина (2-(iPr₂P=S)₂-4-Me-C₆H₃)₂NH получить аналогичные гетеролигандные производные Ca^{II} и Y^{III} не удалось. Для полученных комплексов была исследована активность в катализе межмолекулярных реакций гидрофункционализации кратных связей алкенов и алкинов различными гетероатомсодержащими субстратами (аминами, тиолами, фосфинами и силанами).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-13-00323).

Дизайн и синтез потенциальных ингибиторов межбелкового взаимодействия PD-1/PD-L1

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

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

²Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия

E-mail: maria.1999.zapevalova@gmail.com

Опухолевые клетки способны эффективно избегать иммунного распознавания и ингибировать нормальную активность иммунитета путем модуляции иммунных контрольных точек, что способствует дальнейшему росту опухоли и метастазированию. Исследования «иммунного побега» рака показали, что одним из наиболее важных компонентов его основного механизма является иммуносупрессивный косигнал, опосредованный рецептором PD-1 на Т-клетках и его лигандом PD-L1, экспрессируемым в опухолевых клетках. Разработка ингибиторов связывания PD-1/PD-L1 имела большой клинический успех, и сейчас иммунотерапия является многообещающим методом лечения онкологических заболеваний.

В данной работе синтезирован ряд соединений в качестве потенциальных ингибиторов межбелкового взаимодействия PD-1/PD-L1 (рис. 1). В настоящее время проводятся испытания их биологической активности.

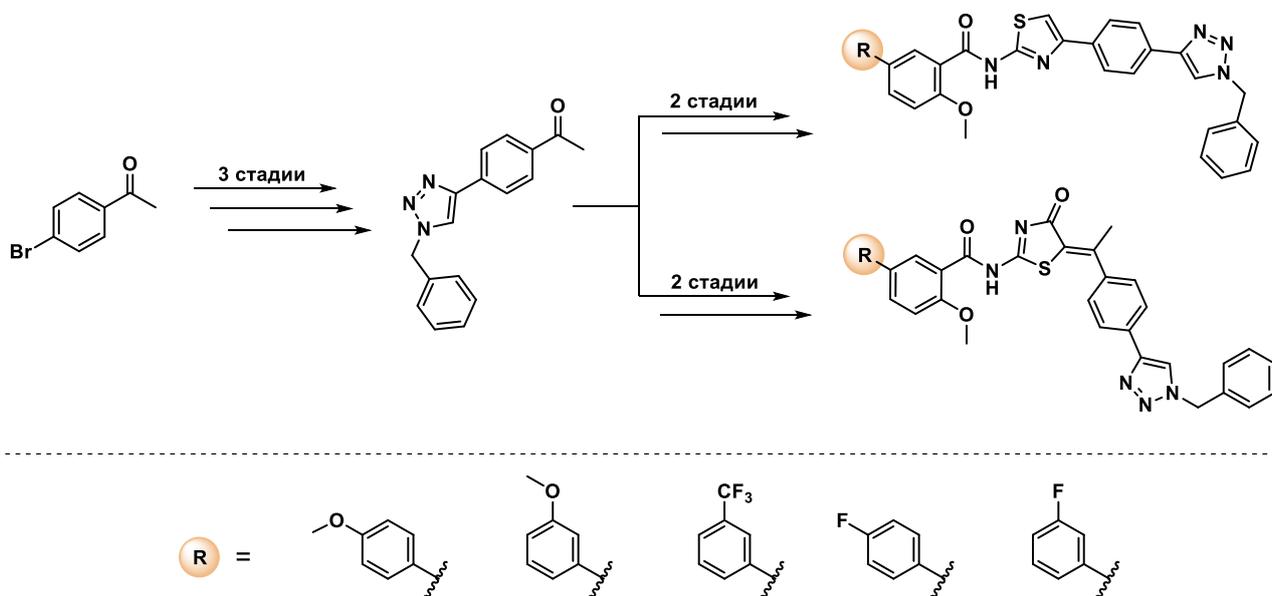
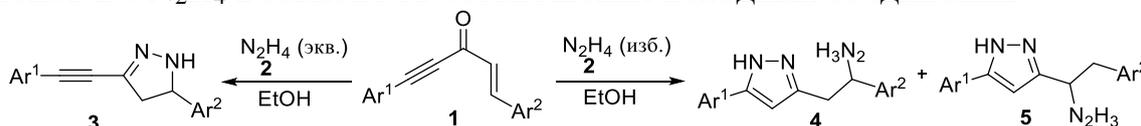


Рис. 1. Синтез потенциальных ингибиторов межбелкового взаимодействия PD-1/PD-L1

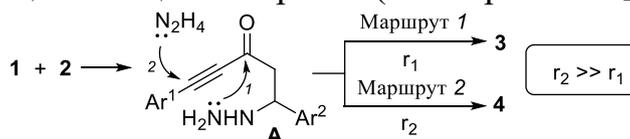
Исследование реакций сопряженных енинонов с гидразином

Затынацкий Е.А.,¹ Один И.С.¹, Голованов А.А.¹, Грабовский С.А.²
¹Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия
²Уфимский институт химии РАН, Уфа, Россия
 E-mail: e.a.zatynatskiy@mail.ru

Реакции сопряженных енинонов с гидразинами служат методом получения производных пиразола и пиразолина, обладающих ценными фотофизическими свойствами и полезной биологической активностью [1, 2]. В одной из ранних работ [3], посвященных данной тематике, было показано, что 1,5-дифенилпент-1-ен-4-ин-3-он при взаимодействии с избытком безводного гидразина в спирте при комнатной температуре образуется смесь продуктов циклоконденсации и присоединения реагента, подобных приведенным на схеме ниже. Продолжая данное исследование, мы показали, что состав продуктов взаимодействия енинонов **1** с N_2H_4 **2** зависит от соотношения исходных соединений.



При соотношении соединений **1** и **2**, близком к эквимольному, образуются производные пиразолина **3**. Если же гидразин **2** взять в избытке (10–20-кратном), направление реакции изменяется и получается смесь замещенных пиразолов **4** и **5**. ЯМР-мониторинг реакционной смеси показал, что реакция начинается с михаэлевского присоединения реагента **2** по связи C=C субстрата с образованием аддукта **A**. В условиях недостатка реагента **2** аддукт **A** медленно (со скоростью r_1) циклизуется, образуя соединение **3** (маршрут 1). В избытке гидразина **2** успевает присоединиться вторая молекула реагента по тройной связи и происходит быстрая циклизация в пиразол (со скоростью r_2 , маршрут 2).



Различие в скоростях реакций r_1 и r_2 обуславливает варьирование направления процесса в зависимости от количества взятого гидразина. Данный эффект отражает конкуренцию реакционных центров субстратов **1** и может быть использован в направленном синтезе функциональных производных азолов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00185)

Список литературы

- [1] Golovanov A. A., Odin I. S., Gusev D. M., Vologzhanina A. V., Sosnin I. M., Grabovskiy S. A., // *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 7229–7241.
 [2] Itakhunov R. N., Odin I. S., Gusev D. M., Grabovskiy S. A., Gordon K. V., Vologzhanina A. V., Sokov S. A., Sosnin I. M., Golovanov A. A. // *Org. Biomol. Chem.* **2022**, 8693-8713.
 [3] Reimlinger H., Vandewalle J. J. M., // *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 720, 117-123

Использование методов молекулярного моделирования для анализа характеристик конъюгатов мезо-арилпорфиринов с нацеливающим лигандом в качестве возможных противоопухолевых агентов ФДТ

Захаров Н.С., Бортневская Ю.С., Ширяев Н.А., Брагина Н.А., Жданова К.А.

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: nikita_zakharov_0_0@mail.ru

На сегодняшний день фотодинамическая терапия (ФДТ) зарекомендовала себя как альтернатива традиционным методам лечения онкологических заболеваний благодаря своей неинвазивности, нетоксичности для организма и хорошей заживляемостью. Использование фотосенсибилизаторов (ФС) с нацеливающим фрагментом позволило уменьшить побочные эффекты в отношении здоровых клеток и улучшить как фармакокинетические показатели, так и специфическое накопления препарата в клетках опухоли. Среди различных видов рецепторы эпидермального фактора роста (EGFRs) являются одними из наиболее перспективных мишеней для активного нацеливания вследствие их сверхэкспрессии в широком спектре опухолей и их участия в онкогенезе. В данной работе были предложены стратегии синтеза ФС на базе конъюгатов мезо-арилзамещенных порфиринов А₃В-типа, содержащих в своей структуре таргетный лиганд – низкомолекулярный ингибитор тирозинкиназы (ТКИ) Эрлотиниб® [1].

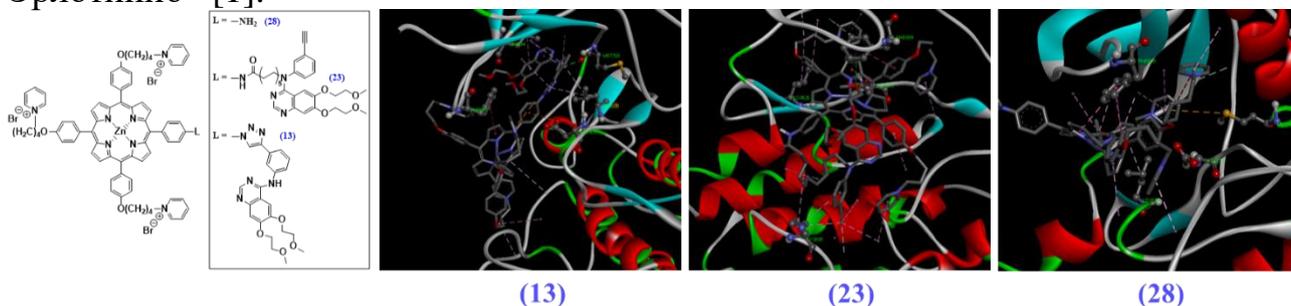


Рис. 1. Структура и модель связывания полученных конъюгатов с активной конформацией белка EGFR

Благодаря механизмам молекулярного моделирования был изучен механизм связывания конъюгатов **13**, **23** и соединения сравнения **28** с активным сайтом АТФ-кармана белка-мишени EGFR. Результаты показали, что конъюгат **13** проявляет наилучшую энергию взаимодействия и сохраняет свойства обратимого ингибитора тирозинкиназы типа I, что подтверждают данные проведенного МТТ-теста. В ходе исследования жизнеспособности клеток *in vitro* установлено, что светоиндуцированная токсичность соединения **13** в 50 раз превышает значение темновой, что делает данный ФС перспективным агентом для ФДТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №22-73-10176).

Список литературы

[1] Bortnevskaya Y. S. et al. // *Pharmaceutics*. 2023. № 4 (15).

Комплексы низковалентных металлов 14 группы на основе азотсодержащих лигандов: синтез, строение, реакционная способность

Захарова Е.А., Карлов С.С., Тимофеев С.В.

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

E-mail: ekaterina.zakharova@chemistry.msu.ru

Двухвалентные производные тяжелых элементов 14 группы, называемые тяжелыми карбенами или тетриленами, последние десятилетия вызывают особый интерес из-за своей реакционной способности и, соответственно, возможного применения в органическом синтезе [1]. Нестабилизированные тетрилены в силу своей электрондефицитности легко вступают в реакции внедрения и циклоприсоединения, повышая степень окисления до +4. Существует два способа стабилизации тяжелых карбенов – кинетическая, за счет внедрения объемных заместителей, и термодинамическая, за счет образования дополнительных донорно-акцепторных связей между вакантной орбиталью элемента 14 группы и неподеленной электронной парой гетероатома [2]. Соответственно, структура лиганда является определяющим фактором устойчивости и реакционной способности тетрилена.

В данной работе рассмотрены комплексы Ge(II) и Sn(II) с азотсодержащими лигандами. Полученные комплексы были исследованы различными физико-химическими методами: ЯМР спектроскопия, циклическая вольтамперометрия и рентгеноструктурный анализ. Также была изучена реакционная способность полученных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00391)

Список литературы

[1] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. PP. 3479-3511.

[2] K. V. Zaitsev, E. A. Kuchuk, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, M. P. Egorov, and S. S. Karlov. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2017. V. 66. No. 4. PP. 622-627.

Активация метокси-группы в ароматических кетонах

Зверева Ю.В.^{1,2}, Лукьянов А.Н.²

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

²Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской
академии наук, Нижний Новгород, Россия

E-mail: yulliazvereva@gmail.com

Активация алкоксидных групп в ароматических субстратах протекает жестких условиях и лишь в присутствии комплексов некоторых переходных металлов.[1]

Нами была обнаружена способность комплексов кальция на основе редокс-активного лиганда dpp-MIAN (2-(2,6-Диизопропилфенилимино)аценафтен-1-он) активировать метокси-группу в ароматических кетонах (4,4'-диметоксибензофенон и ацетиланизол).

Реакция ацетиланизола с $[(dpp-MIAN)Ca(THF)]_4$ (**1**) в толуоле приводит к продуктам полимеризации ацетиланизола в следствии отрыва метокси-группы с образованием полиацетофенона (Рис. 1 слева).

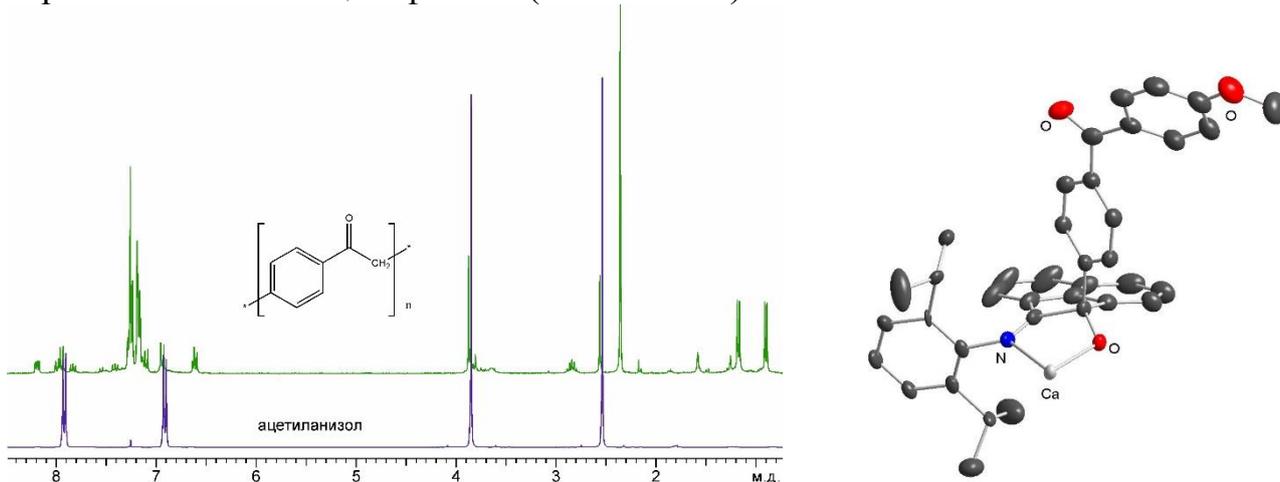


Рис. 1. Левый: ЯМР ¹H спектр ацетиланизола и полиацетофенона (реакционная смесь)
Правый: Фрагмент молекулы продукта присоединения 4,4'-диметоксибензофенон к **1**.

В реакции 4,4'-диметоксибензофенона с комплексом **1** после активации метокси-группы происходит присоединение 4,4'-диметоксибензофенона к комплексу по карбонильному атому углерода dpp-MIAN лиганда (Рис. 2 справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-23-00474).

Список литературы

[1] Xi X., Chen T., Zhang J-S., Han L.-B. // Chem.Commun. 2018. Т. 54. С. 1521-1524.

Координационные соединения переходных металлов с 3-арилиден-1-пирролинами: синтез и особенности строения

Зверева О.В., Воронина Ю.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Еременко И.Л.
 Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва,
 Россия

E-mail: lesja.zvereva@gmail.com

Комплексы переходных металлов с различными биологически активными лигандами широко используются в качестве лекарственных препаратов. Этому способствует тот факт, что координационные соединения представляют собой сложную совокупность органических и неорганических блоков, варьирование которых позволяет тонко настраивать их структуру и свойства, комбинируя характеристики отдельных блоков.

Представленная работа посвящена исследованию координационных соединений с 3-арилиден-1-пирролинами. Данные органические соединения демонстрируют противораковую и противотуберкулезную активность, а также способны ингибировать образование биопленок ацинетобактерий штамма *Acinetobacter calcoaceticus*. Использование подобных производных пирролина в качестве N-донорных лигандов позволяет получать принципиально новые соединения, которые в дальнейшем могут быть использованы в качестве лекарственных препаратов, прекурсоров для дальнейшей модификации органического фрагмента, а также магнитных или люминесцентных материалов.

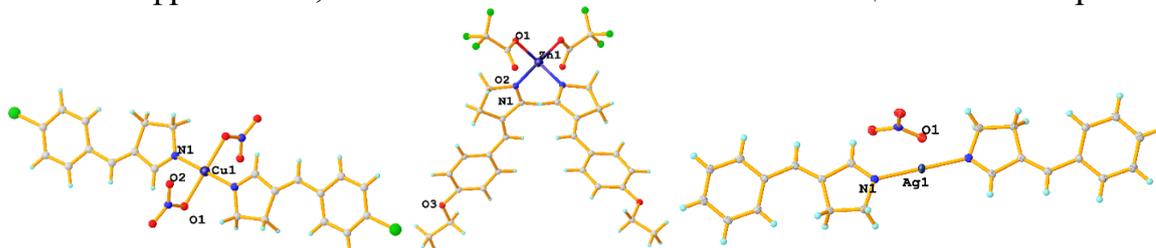


Рис. 1. Примеры полученных соединений.

В рамках данной работы получены координационные соединения меди(II), цинка(II) и серебра(I) с различными производными 3-арилиден-1-пирролина и проанализировано строение полученных соединений. Для комплексов меди(II) показана зависимость строения от типа заместителя в арилиденном фрагменте органического лиганда. Для комплексов серебра изучены необычные нековалентные взаимодействия с участием как пирролиновых фрагментов, так и ионов серебра. Исследование подобных взаимодействий может привести к пониманию биохимических процессов и возможности их моделирования в дальнейшем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-13-00374).

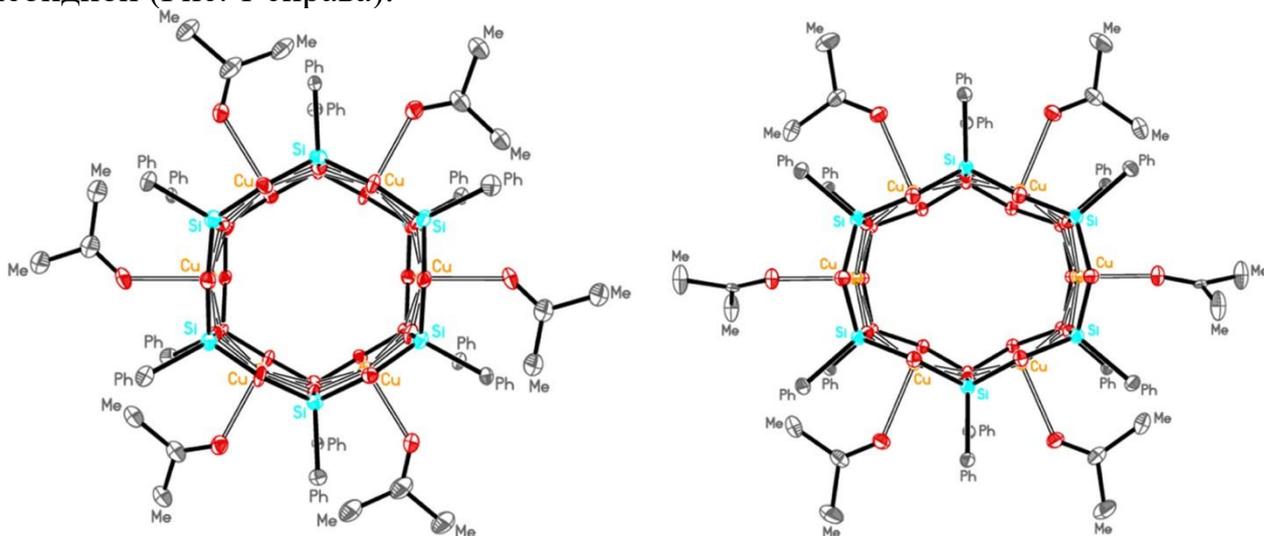
Ацетон как ключевой сольват получения каркасных Си-силсесквиоксанов

Зуева А.Ю.^{1,2}, Биляченко А.Н.^{1,2}¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, Москва, Россия²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: annazueva1712@yandex.ru

Каркасные металлосилсесквиоксаны представляют собой интенсивно изучаемый класс металлокомплексов, характеризующихся как структурным разнообразием, так и широким практическим функционалом [1].

В нашем исследовании предложен удобный метод самосборки каркасных медьсилсесквиоксанов: использование ацетона в качестве среды синтеза и ключевого сольватирующего лиганда (Рис.1). С помощью этого подхода было выделено крупное семейство Cu_4 -, Cu_6 -, Cu_9 -силсесквиоксанов, в том числе комплексов с N,N-лигандами. Соединения в широких пределах отличаются составом и структурой. В частности, примечательно, что гексаядерные соединения различаются лишь положением молекул ацетона, что приводит к искажению правильной призматической геометрии (Рис. 1 слева) до эллипсоидной (Рис. 1 справа).

Рис.1. Структуры ацетоновых комплексов Cu_6 -фенилсилсесквиоксанов

В докладе будут представлены детали синтеза, структуры и каталитических свойств полученных комплексов.

Исследование поддержано Российским научным фондом, проект №22-13-00250.

Список литературы

[1] Levitsky M.M., Zubavichus Y.V., Korlyukov A.A., Khrustalev V.N., Shubina E.S., Bilyachenko A.N. // Journal of Cluster Science. 2019. V. 30. P. 1283-1316.

Потенциаторы антибиотиков на основе нафтилзамещенных гетероароматических карбоновых кислот и амидинов

Зыбалов М.Д., Харин С.В., Кузовлев А.С., Головин А.В., Гуреев М.А., Касаткина М.А., Бирюков М.В., Юнин М.А., Иванов Р.А.

Университет «Сириус», Сочи, Россия

E-mail: zybalov.mikhail@gmail.com

Использование потенциаторов, повышающих чувствительность резистентных штаммов бактерий к критически значимым антибактериальным препаратам, является альтернативой трудоёмкому и дорогому процессу создания новых антибиотиков. Эффект потенциаторов заключается в нарушении штатной работы ключевых защитных механизмов, предохраняющих бактерии от цидного или статического действия антибиотиков. Один из таких механизмов - продуцирование сероводорода (H_2S), который защищает бактерии от окислительного стресса [1]. К ферментам, участвующим в генерации бактериального сероводорода, в том числе относится цистатионин- γ -лиаза (bCSE) [2,3]. Наша исследовательская работа посвящена синтезу, *in silico* моделированию, анализу ферментативной и антибактериальной активности нафтилзамещенных индол- и пирролкарбоновых кислот и амидинов, выявлению лидерного соединения и анализу его ADMET-свойств. Лидерное соединение проявляет значительную потенцирующую активность при применении в комбинации с некоторыми широко используемыми антибиотиками против *A. baumannii*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*. Высокая эффективность и безопасность лидерной молекулы делает ее многообещающим кандидатом для совместного применения с антибиотиками против клинически значимых резистентных штаммов микроорганизмов.

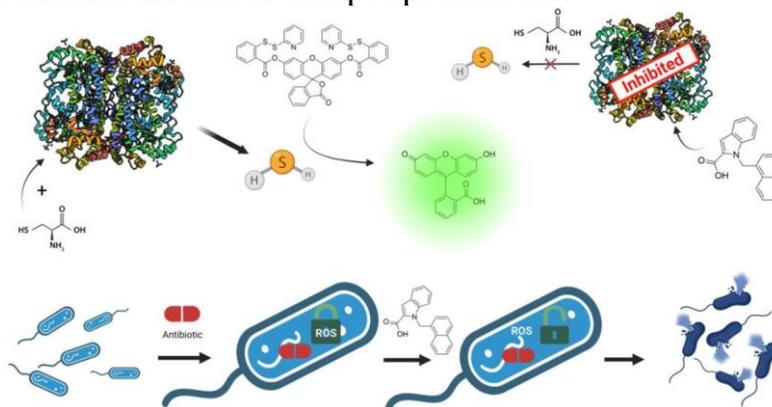


Рисунок 1. Графическое представление работы

Работа выполнена при поддержке программы Министерства высшего образования и науки РФ (соглашение № 075-10-2021-113, уникальный номер проекта RF-193021X0001).

Список литературы

- [1] Luhachack L., Nudler E. // Curr. Opin. Microbiol. 2014. Vol. 21. P. 13–17.
- [2] Shatalin K. // Science. 2011. Vol. 334, № 6058. P. 986–990.
- [3] Szabo C. // Biochem. Pharmacol. 2018. Vol. 149. P. 5–19.

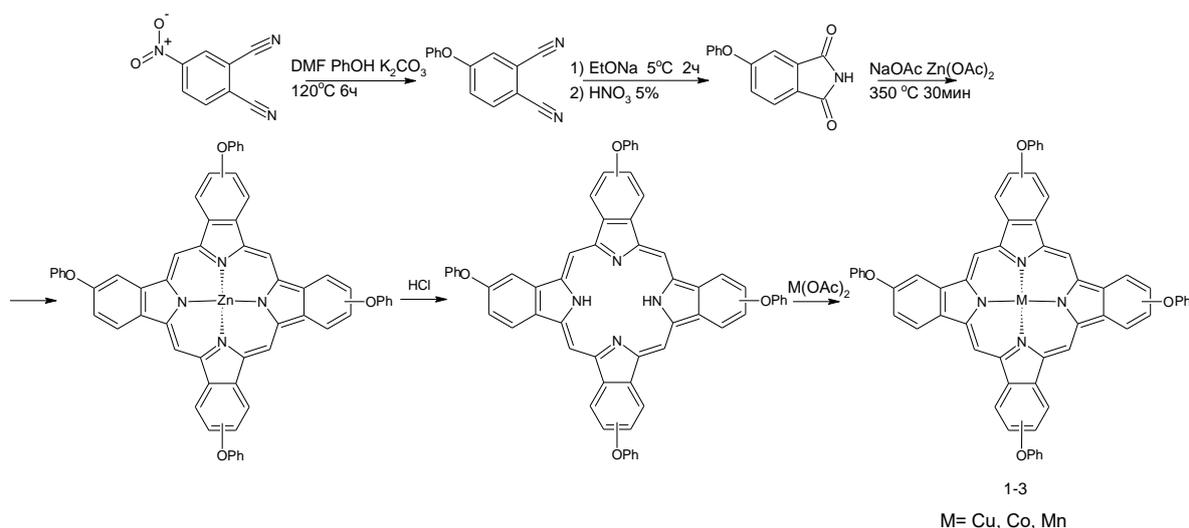
Синтез и свойства комплексов цинка, меди, кобальта и марганца с тетрафенокситетрабензопорфирином

Ивакин В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

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

Среди большого количества замещенных тетрабензопорфиринов особое место занимают соединения, содержащие объемные заместители, в том числе – феноксигруппы. Наличие таких групп зачастую приводит к появлению у порфиринов мезоморфных свойств, что делает эти вещества перспективными для практического применения, например, в устройствах тонкопленочной электроники. Известно также, что такие группировки увеличивают растворимость, что облегчает очистку. В этой связи, в настоящей работе мы осуществили синтез комплексов цинка, меди, кобальта и марганца с тетрафенокситетрабензопорфирином (1 – 5). Синтез проводили по следующей схеме:



Строение продуктов подтверждали масс-спектрометрией, ЯМР ¹H, колебательной спектроскопией.

Исследования проведены с использованием ресурсов ЦКП ИГХТУ (соглашение № 075-15-2021-671). Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Электрохимическое метилирование полифосфорных соединений, полученных при металлокомплексной активации молекулы белого фосфора в координационной сфере кобальта

Иванов А.С., Кучкаев А.М., Кучкаев А.М., Сухов А.В., Яхваров Д.Г.
 Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ
 E-mail: minandreybit@mail.ru

Белый фосфор P₄ является основным промышленным прекурсором широко востребованных фосфорорганических соединений (ФОС). Синтез этих соединений – сложный, многостадийный и экологически опасный процесс, требующий использования токсичных (Cl₂, PH₃), коррозионноактивных (PCl₃, PCl₅), пирофорных (Na, металлоорганические соединения) соединений. Поэтому в качестве экологичной альтернативы получения ФОС на настоящий момент широко разрабатываются методы металлокомплексной активации и функционализации белого фосфора [1-3].

В данной работе представлен подход к функционализации полифосфорного комплекса [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂PPPP(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ (**1**) *in situ* электрохимически генерируемыми метил-радикалами. При исследовании методом ЦВА электрохимических свойств комплекса **1** в присутствии нарастающих количеств иодметана было обнаружено протекание ЕС-процесса с переносом электрона от восстановленной формы **1** к молекуле CH₃I, что в свою очередь приводит к присутствию в растворе высокореакционноспособных метил-радикалов. Продуктом препаративного электролиза (схема 1) является метиленбис(метилдифенилфосфоний) диодид, образующийся в результате разрыва связей P-P лиганда, с образованием новых связей P-C.

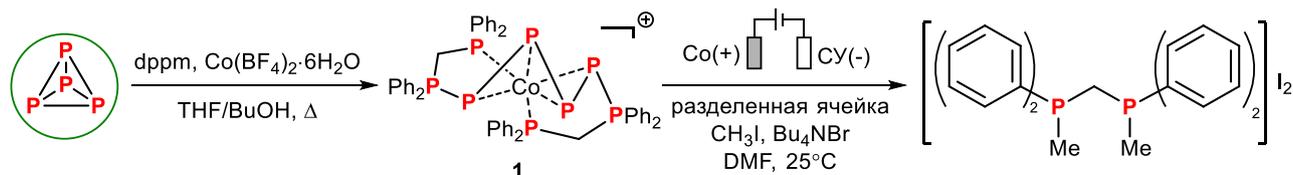


Схема 1. Металлокомплексная активация P₄ и препаративный электролиз, dppm – 1,1-бис(дифенилфосфино)метан

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект РНФ 23-13-00427).

Список литературы

- [1] Hoidn, C.M., Scott, D.J., Wolf, R. *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 1886.
 [2]. Cecconi, F., Ghilardi, C.A., Midollini, S., Orlandini A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3667
 [3]. Kuchkaev, A.M. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202210973.

Димеризация иминовых радикалов, индуцируемая S-центрированными радикалами

Иванов Ю.А., Доронин М.М., Мулина О.М., Терентьев А.О.

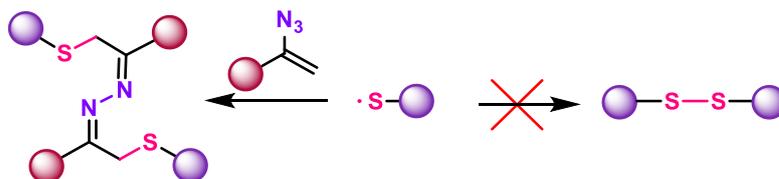
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Москва, Россия

E-mail: derpio568@gmail.com

В последние десятилетия активно исследуются процессы окислительного сочетания. Они стали одним из самых эффективных методов для образования связей углерод – углерод и углерод – гетероатом [1]. В этих процессах атомная эффективность реакции выше, чем в классическом кросс-сочетании. Она достигается за счет отсутствия предварительной функционализации.

Окислительное C-S сочетание используется для синтеза различных сераорганических соединений. Основными интермедиатами в этих реакциях являются радикалы, которые генерируются под действием окислителей. Однако процессы переокисления и димеризации S-радикалов являются основными препятствиями к использованию данного метода. Поэтому изучение и тонкий подбор условий реакции окислительного C-S сочетания представляет большой интерес.



Нами был обнаружен процесс, в ходе которого под действием Ce(IV) генерируются S-центрированные радикалы, которые эффективно перехватываются винилазидами, при этом не происходит их димеризации и переокисления. В ходе реакции происходит последовательное образование связей C-S и N-N.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного гранта РФФИ-NSFC #24-43-00111

Список литературы

[1] Zheng Y.; Huang Y.; Xu X.-H. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2016. 21. 3477-3481.

Синтез и кристаллические структуры новых соединений с катионом N-метилпиперазиния $(1\text{-mpipH}_2)\text{S}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $(1\text{-mpipH}_2)\text{Cr}_2\text{O}_7$

Иванов С.А.¹, Дмитриев Д.Н.^{1,2}, Киреев В.Е.^{2,3} Чаркин Д.О.^{1,2}, Банару А.М.^{1,2},
Аксенов С.М.²

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

²ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

³Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

E-mail: ddn063@gmail.com

Химия соединений темплатированных органическими катионами характеризуется широким разнообразием, которое связано с различными способами образования водородных связей между органическим (поли)аммонийным катионом и/или молекулами воды и оксоанионами. Несмотря на большое количество публикаций, такие соединения исследованы весьма несистематично. Так, достаточно хорошо изучены структуры, содержащие катионы 2-метилпиперазиния, в то время как соединения 1-метилпиперазиния практически не исследовались.

В рамках систематического исследования двойных солей 1-метилпиперазиния изотермическим выпариванием маточных растворов при комнатной температуре получены кристаллы двух новых соединений $(1\text{-mpipH}_2)\text{S}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $(1\text{-mpipH}_2)\text{Cr}_2\text{O}_7$ (**2**). При синтезе **2** маточный раствор получен смешением 1М растворов 1-mpip и CrO_3 в соотношении 1:2. Кристаллы **1** получены при кипячении раствора $(1\text{-pipH}_2)\text{SO}_4$ с избытком $\text{BaS}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ и последующим отделением осадка BaSO_4 . Образование кристаллов наблюдали через 5 – 15 дней после начала синтеза. По данным рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Rigaku Synergy S, HyPix-детектор; $\text{MoK}\alpha$ -излучение) установлено, что оба соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии с параметрами элементарных ячеек: $a = 6.6308(16)$, $b = 12.4415(3)$, $c = 12.6936(3)$ Å, $\beta = 100.074(2)^\circ$ (пр. гр. $P2_1/c$) для **1** и $a = 7.8460(2)$, $b = 8.8280(2)$, $c = 15.8918(4)$ Å, $\beta = 96.641(2)^\circ$ (пр. гр. $P2_1/n$) для **2**.

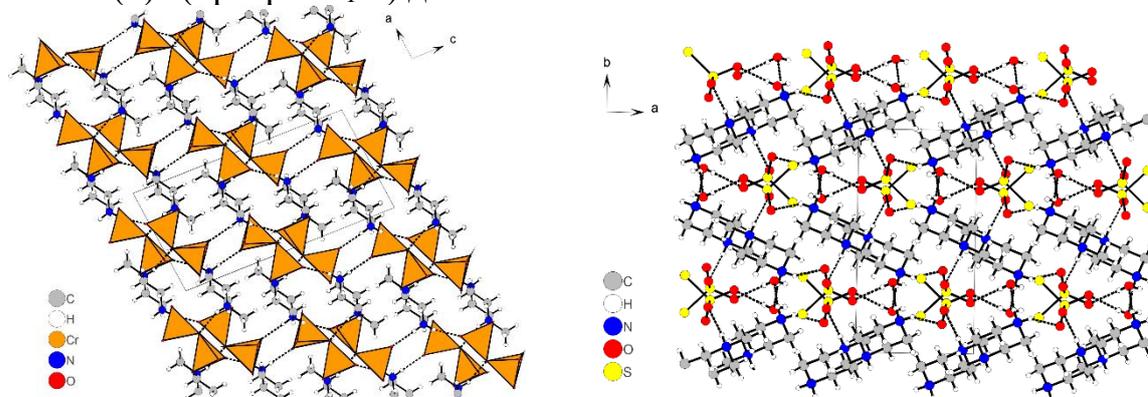


Рис. 1. Кристаллические структуры изученных соединений $(1\text{-mpipH}_2)\text{Cr}_2\text{O}_7$ (слева) и $(1\text{-mpipH}_2)\text{S}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (справа)

Создание фармакологически ориентированных гетероциклических систем на основе нитропиридинов

Иванова В.В.^{1,2}, Бастраков М.А.¹, Старосотников А.М.¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

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

E-mail: ivvctr11@gmail.com

Нитросоединения на современном этапе развития органической химии находят применение в разных областях. К ним относятся: химия высокоэнергетических соединений (ракетное топливо, взрывчатые вещества), медицинская химия (лекарственные препараты и биологически активные вещества), а также органический синтез [1-3].

Данная работа посвящена применению синтетически и коммерчески доступной нитропиридиновой платформы для сборки гетероциклов, обладающих фармакологическим потенциалом (схема 1). В результате малостадийных последовательных трансформаций на основе 2-хлор-3-нитропиридинов нами были разработаны подходы к синтезу сложных труднодоступных молекул.

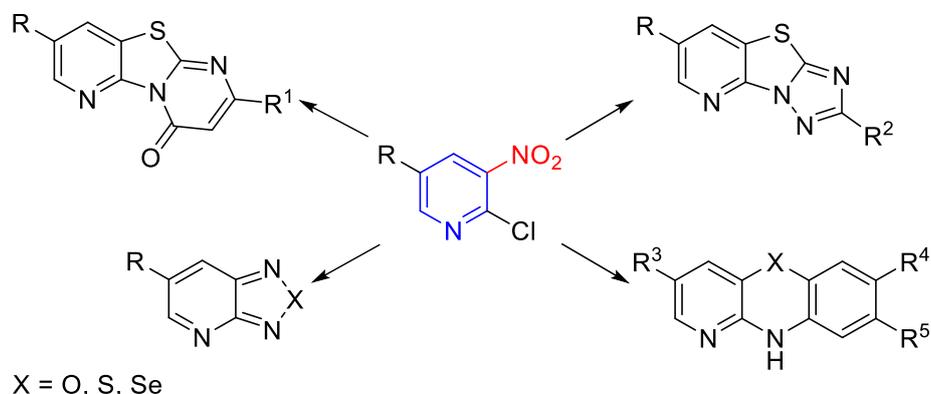


Схема 1. Синтез гетероциклов на основе нитропиридинов

Для представительного ряда соединений были проведены испытания в качестве ингибиторов интегразы ВИЧ-1. Выявлены перспективные классы соединений для проведения дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] Zlotin S.G., Dalinger I.L., Makhova N.N., Tartakovskiy, V.A. // Russian Chemical Reviews. 2020. V. 89. P. 1–54.
 [2] Starosotnikov A.M., Bastrakov M.A. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 9314.
 [3] Bastrakov M.A., Starosotnikov A.M. // Pharmaceuticals. 2022. V. 15. P. 705

Применение g-C₃N₄ в процессах фотоокисления молекулярным кислородом в среде сверхкритического CO₂

Иванова Е.А.^{1,2}, Меркулов В.Г.^{1,2}, Жарков М.Н.¹

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

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

E-mail: elizaveta.an.ivanova@gmail.com

Одними из распространенных фармакофоров, находящих применение в современных лекарственных средствах, являются сульфоксиды. Традиционно их получают окислением соответствующих сульфидов, такие методы обладают рядом существенных недостатков: процессы проводят при высоких температурах, с многократным избытком окислителя, с использованием металлических катализаторов и т.д. [1]. В данной работе мы предлагаем использовать доступный молекулярный кислород в качестве окислителя для сокращения отходов, а также безопасный безметалльный гетерогенный катализатор – графитоподобный нитрид углерод (g-C₃N₄), на поверхности которого под действием видимого света происходит образование активной формы кислорода – анион-радикала (O₂⁻, супероксид), способной окислять атом сульфида. Методом сверхкритической сушки были получены фотокаталитические системы с иммобилизованным g-C₃N₄ внутри матрицы силикатного аэрогеля – ультрапористого композитного материала. Эффективность была исследована на примере модельной реакции окисления тиоанизола (рис. 1), обнаружено, что в оптимальных условиях конверсия достигает 90%.

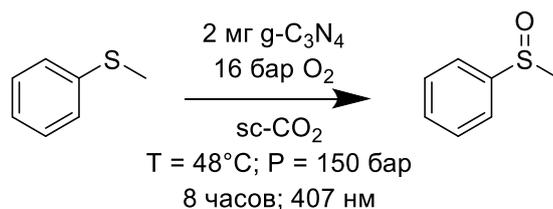


Рис. 1. Фотоокисление тиоанизола.

Применение подобного композита позволяет многократно использовать катализатор, исключая механические потери. Проведение процесса в среде сверхкритического CO₂ позволяет сохранить структуру аэрогелей, которые могут быть легко разрушены при погружении в органические растворители [2].

Предложенный метод позволит в будущем эффективно получать различные сульфоксиды, в том числе обладающие биологической активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-73-00071).

Список литературы

- [1] Skolia E., Gkizis P. L., Kokotos C. G. // ChemPlusChem. 2022. Т. 87. e202200008.
 [2] Cai G.; Ni H.; Li X.; Wang Y.; Zhao H. // Polymers. 2023. Т. 15. С. 1882.

Комплексы рения с трис(пиразолил)боратными лигандами и координированными нитрилами

Иванцов А.И.¹, Скабицкий И.В.², Шаповалов С.С.^{1,2}

¹*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН,
Москва, Россия*

E-mail: artem221104@mail.ru

Производные пиразола играют важную роль [1] для синтеза важных лекарственных препаратов: противораковых (Avapritinib, Crisotinib), обезболивающих (Lonazolac, Celecoxib) и др. Активно проводятся изучение противовирусных, противомикробных и противогельминтных свойств пиразолов, содержащих заместители в 3 и 4 положении [2]. Повышенный интерес к этому классу соединений также связан с использованием аниона трис(пиразолил)бората в качестве тридентантного лиганда в координационной химии [3].

Поиск оригинальных методик введения заместителей в кольцо гетероцикла по 4-му положению является важной задачей. В работе рассмотрены закономерности термораспада замещенных по 4 положению производных 1H-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты, а также синтез комплексов рения, содержащие в своем составе трис(пиразолил)боратные лиганды и координированные нитрилы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОХ РАН (Номер государственной регистрации 1021071612853-1-1.4.2)

Список литературы

- [1] Ameziane El Hassani I., Rouzi K., Assila H. et al.// *Reactions*. 2023. V. 4. P. 478–504.
- [2] Khan M.F., Alam M.M., Verma G. et. al.// *Eur. J. Med. Chem*. 2016. V. 120. P. 170-201
- [3] Trofimenko, S. // *Polyhedron*. 2004. V. 23. P. 197-203

Флуорофоры – производные 5-арилтиенил-[1,2,4]триазоло[1,5-с]хиназолина

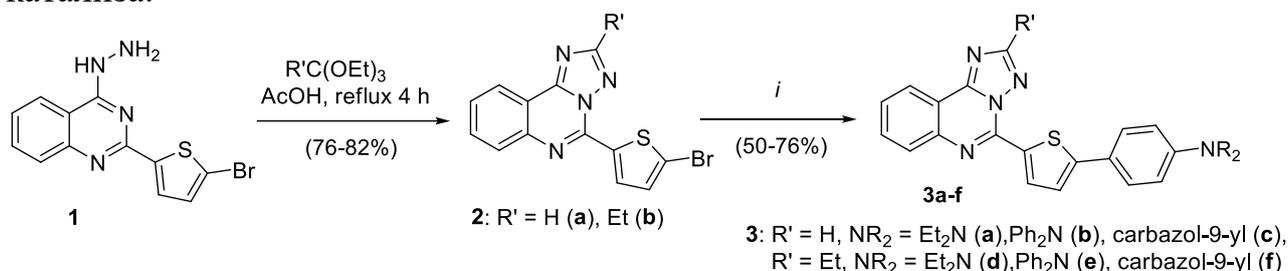
Иванькина М.А., Мошкина Т.Н., Копотилова А.Е., Носова Э.В.

Уральский федеральный университет им. Первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: masha.ivankina@mail.ru

4-Замещенные 2-арилтиенилхиназолины зарекомендовали себя в качестве перспективных флуорофоров [1, 2]. Нами реализована модификация такого класса соединений путем аннелирования триазольного цикла по грани [с]. Циклоконденсация 4-гидразинохиназолина **1** [3] с ортоэфирами в ледяной уксусной кислоте при кипячении привела к образованию 5-бромтиенилтриазоло[1,5-с]хиназолинов **2a,b**, на основе которых были синтезированы флуорофоры **3a-f** по реакции палладий-катализируемого кросс-сочетания Сузуки с аминоарилборными кислотами или их пинаконовыми эфирами (рис. 1). Формирование триазолохиназолинов с [1,5-с]-типом аннелирования объясняется перегруппировкой Димрота в условиях кислотного катализа.



i: арилборная кислота или пинаколовый эфир арилборной кислоты, PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, K₂CO₃, толуол, EtOH, H₂O, аргон, 85 °С, 14–20 ч.

Рис. 1. Схема синтеза 5-арилтиенил-[1,2,4]триазоло[1,5-с]хиназолинов **3**.

Структуры соединений **3a-f** подтверждены данными спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии. Для монокристаллов **3c** и **3e** выполнен рентгено-структурный анализ, который однозначно подтверждает тип аннелирования триазолохиназолинов **2** и **3**. Для незамещённых по положению 2 триазолохиназолинов **3a-c** максимум поглощения смещается батохромно в ряду Et₂N→Ph₂N→карбазол-9-ил. Соединения **3a-f** испускают при 470–670 нм в MeCN, полоса эмиссии смещается в синюю область при переходе к толуолу. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00318).

Список литературы

- [1] Moshkina T.N., Nosova E.V., Permyakova J.V., Lipunova G.N., Zhilina E.F., Kim G.A., Slepukhin P.A., Charushin V.N. // *Molecules*. 2022. V. 27. № 21, 7156.
- [2] Moshkina T.N., Nosova E.V., Permyakova J.V., Lipunova G.N., Valova M.S., Slepukhin P.A., Sadieva L.K., Charushin V.N. // *Dyes and Pigments*. 2022. V. 206. 110592.
- [3] Nosova E.V., Kopotilova A.E., Ivan'kina M.A., Moshkina T.N., Kopchuk D.S. // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. P. 1483–1487.

Амидирование метиловых эфиров жирных кислот в присутствии оксидов кобальта

Игошина В.И.¹, Поломодов С.И.¹, Ширшин К.К.^{1,2}, Есипович А.Л.^{1,2}

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

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

E-mail: v.strahova-maks@yandex.ru

Метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), получаемые в процессе переэтерификации масел растительного происхождения, находят всё большее применение в различных отраслях химической промышленности. Дополнительный интерес использованию МЭЖК в качестве промежуточных продуктов в последние годы связан с разрабатываемыми технологиями выделения соответствующих жиров из микроводорослей.

Одним из наиболее важных направлений переработки МЭЖК является синтез поверхностно-активных веществ (ПАВ) на их основе. В большинстве случаев данные ПАВ представляют собой аминокамиды жирных кислот и их кватернизированные производные.

Проблеме синтеза амидов жирных кислот в сравнительно мягких условиях при минимизации затрат на энергетику и утилизацию отходов производства посвящено значительное количество публикаций. Однако, исходя из проведённого анализа литературных данных, можно сделать заключение о том, что оптимальное решение данной задачи всё ещё не найдено.

Наиболее перспективным решением данной проблемы является использование высокоактивного гетерогенного катализатора, позволяющего получать продукт с высокими выходами при минимальных затратах на удаление катализатора из реакционной массы. В связи с этим в качестве перспективных катализаторов были рассмотрены оксиды железа (II), (III) и кобальта (II), (III), а также смешанные оксиды железа и кобальта (II, III).

Использование индивидуальных оксидов кобальта в качестве катализаторов реакции амидирования не привело к каким-либо удовлетворительным результатам, в то время как при добавлении в реакционную систему смешанного оксида кобальта (II, III) привело к многократному увеличению скорости реакции. Аналогичная закономерность прослеживается также и при использовании оксидов железа в качестве катализаторов синтеза амидов жирных кислот. Данный факт позволяет заключить, что смешанный оксид кобальта (II, III) может быть признан перспективным катализатором реакции амидирования.

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

Однофакторная оптимизация процесса конденсации трет-бутанола с формальдегидом в присутствии пористого текстолита

Исмагилов Р.Р., Сайфутдинов А.А., Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф.
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия
E-mail: hero201371@gmail.com

Основным способом получения изопрена-мономера в промышленности является диоксанный метод: на первой стадии происходит конденсация формальдегида с *трет*-бутанолом в присутствии кислотного катализатора [1] с образованием 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД). Затем на второй стадии последний подвергают термокаталитическому разложению до изопрена. Достоинством данного метода является высокая чистота изопрена, однако существенным недостатком является низкая селективность процесса - образования на первой стадии до 30 мас. % побочных продуктов (гидрированные пираны, 1,3-диолы и др.). Вероятно, представленный факт обусловлен многоканальностью реакции Принса.

Ранее теоретически было установлено, что образование целевого ДМД из мономера формальдегида реализуется по схеме Прайса через линейное переходное состояние, в то время как в случае более реакционноспособного олигомера формальдегида - через циклическое переходное состояние. Поэтому решение проблемы увеличения селективности образования ДМД сводится к необходимости установления способа подбора условий для формирования циклического переходного состояния, через которое протекает взаимодействие олигомеров формальдегида с *трет*-бутанолом.

Известно, что пористые материалы способствуют формированию циклического переходного состояния реакции Принса и селективному образованию 1,3-диоксанов [2].

В данной работе проведена линейная оптимизация параметров синтеза ДМД из формальдегида и *трет*-бутанола в присутствии пористого текстолита.

Поиск оптимального значения каждого из факторов, влияющих на селективность образования ДМД, был выстроен согласно величине его вклада в процесс. В результате были выявлены оптимальные параметры процесса: температура - 120-125°C, содержание фосфорной кислоты и пористого текстолита - 5-6 мас. %, время проведения – 150-180 мин., соотношение реагентов - $t\text{-BuOH} / \text{CH}_2\text{O} = 2/1$. Проведение конденсации *трет*-бутанола с формальдегидом в указанных условиях приводит к увеличению селективности образования ДМД до 98%.

Список литературы

[1] Платэ Н.А., Сливинский Е.В. // Основы химии и технологии мономеров. – М: Наука, 2002, 696 с.

[2] Kupova O.Y., Vakulin I.V., Talipov R.F. Computational and Theoretical Chemistry. 2013. 1013, 57.

Синтез и исследование биологической активности комплексов нитрата и перхлората кадмия с никотиномидом

Каберник Н.С.¹, Рукк Н.С.¹, Бузанов Г.А.², Давыдова Г.А.³

¹Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова МИРЭА-
Российский технологический университет, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,
Российская Федерация

³Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино,
Московская область, Российская Федерация

E-mail: kabernik.nikita@yandex.ru

Настоящая работа является продолжением наших исследований в области координационных соединений переходных металлов с биоактивными лигандами [1]. Комплексные соединения $[\text{Cd}(\text{Nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{Nia}$ (**1**) и ос- $[\text{Cd}(\text{Nia})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Nia}$ (**2**) (Nia – никотинамид), были синтезированы в водном растворе из нитрата и перхлората кадмия и никотинамида, взятых в мольном соотношении $\text{CdX}_2:\text{Nia} = 1:2$, $\text{X}=\text{NO}_3, \text{ClO}_4$.

Полученные соединения идентифицированы различными физико-химическими методами (элементный анализ, РФА, РСА, ИК-, ESI-MS-спектры). Координационный полиэдр соединения (**1**) представляет собой искаженный октаэдр, в вершинах которого находятся два атома кислорода от *транс*-нитрат-ионов, два атома кислорода от *транс*-молекул воды и два атома азота пиридинового кольца от двух молекул никотинамида, расположенных в *транс*-положении. В комплексном катионе (**2**) наблюдается осевая (ос) изомерия с участием трех молекул воды и трех молекул никотинамида, перхлорат-ионы располагаются во внешней сфере. Для обоих соединений характерно наличие во внешней сфере молекул никотинамида, образующих водородные связи с координированными молекулами воды.

Цитотоксичность соединений (МТТ-тест [2, 3] на постнатальных стволовых клетках пульпы зуба человека (DPSC) и клеточной линии рака молочной железы (MCF-7)) демонстрирует дозозависимый характер в диапазоне концентраций $c = 5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Цитотоксическая активность (**1**) и (**2**) по отношению к клеточной линии MCF-7 практически одинаковая (выживаемость $23,6 \pm 4,04\%$ и $25,1 \pm 7,65\%$, $c = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), цитотоксичность (**2**) для стволовых клеток ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) несколько выше, чем у (**1**) (выживаемость $28,86 \pm 7,43\%$ и $36,36 \pm 4,95\%$, соответственно).

Список литературы

- [1] Rukk N.S., Buzanov G.A., Kabernik N.S. et al. *Mend. Comm.*, **2022**, 32, 1, 123-125.
[2] Deo K.M., Pages B.J., Ang D.L. et al. *Int J Mol Sci.* **2016**. 17(11), 1818.
[3] Poltavtseva R.A., Nikonova Yu.A., Selezneva I.I. et al. *Bull Exp Biol Med.*, **2014**, 158, 164-169.

Пространственно-затрудненные п-иминохиноны с азобензольным фрагментом

Кадашев С.Е.¹, Мартьянов К.А.², Куропатов В.А.^{1,2}

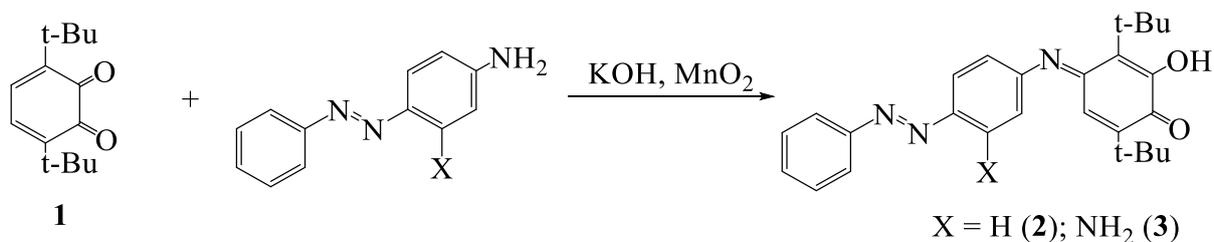
¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

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

E-mail: semenkadashev2014@gmail.ru

Редокс-активные лиганды представляют особый интерес для химии координационных соединений. Одним из представителей редокс-активных лигандов являются о-хиноны. Перспективным является введение в молекулу о-хинонов азобензольных фрагментов. Введенные азобензольные фрагменты могут быть использованы как спиновые фотопереключателы в паре «металл – о-хиноновый лиганд». Представленные явления могут быть объяснены недавно изученными эффектами LD-LISC (ligand-driven light-induced spin change) и LD-CISSS (light-driven light-induced spin change).

В данной работе получены п-иминохиноновые лиганды с азобензольным заместителем. При взаимодействии 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона (**1**) с 4-аминоазобензолом получен N-азобензил-6-гидрокси-2,4-ди-трет-бутил-п-иминохинон (**2**). В реакции 3,6-ди-трет-бутил-орто-бензохинона (**1**) с хризоидином (2,4-ди-аминоазобензолом) продуктом является N-(2-аминоазобензил)-6-гидрокси-2,4-ди-трет-бутил-п-иминохинон (**3**). Строение новых соединений **2-3** подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.



На основе полученных лигандов в дальнейшем планируется синтезировать ряд металлокомплексов, потенциально способных выступать в качестве спиновых фотопереключателы.

Получение морфолиний 5-(4-гидрокси-6-метил-2-оксо-2Н-пиран-3-ил)(арил)метил]-1,3-диметил-2,6-диоксо-1,2,3,6-тетрагидропиримидин-4-олатов

Калашникова В.М.^{1,2}, Элинсон М.Н.², Рыжкова Ю.Е.²

¹Российский химико-технологический университет, Москва, Россия

²Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН,

Москва, Россия

E-mail: p.varvara2001@gmail.com

Барбитураты (пиримидин-2,4,6-трионы) главным образом известны как лекарственная основа в различных препаратах для центральной нервной системы, в том числе седативных, противосудорожных и анестетических, а также применяющихся при нарушениях двигательных и сенсорных функций. Структурные особенности и высокая реакционная способность димедона успешно используются в синтезе функционализированных гетероциклических соединений и, в том числе, спирогетероциклических систем. Морфолин является одним из наиболее полезных аминов для поиска кандидатов в лекарства для центральной нервной системы из-за его хорошо сбалансированного липофильно-гидрофильного профиля. В настоящем исследовании, мы разработали тандемную стратегию Кневенагеля-Михаэля для трансформации арилальдегидов, *N,N'*-диметилбарбитуровой кислоты, димедона и морфолина или пиперидина в несимметричный ионный каркас с четырьмя фармакологически активными циклическими фрагментами (Схема 1).

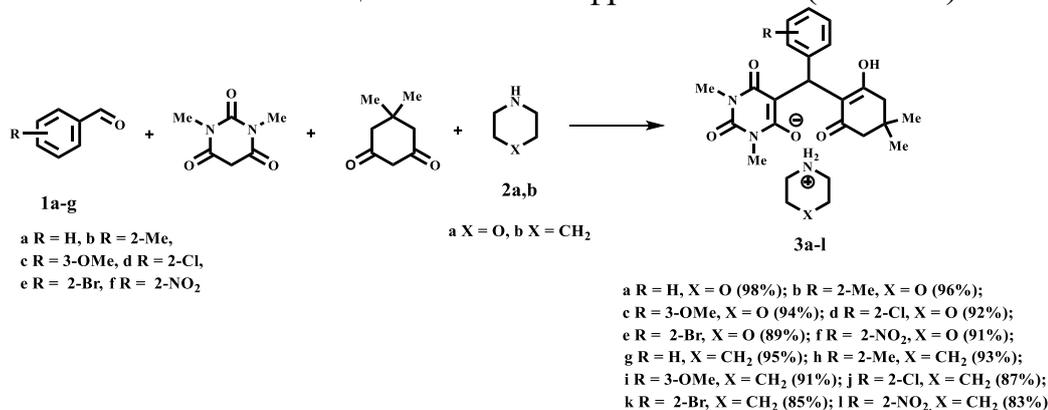


Схема 1. Трансформации арилальдегидов, *N,N'*-диметилбарбитуровой кислоты, димедона и морфолина

Таким образом, в нашем исследовании был обнаружен новый тип четырехкомпонентной тандемной реакции – 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.

Синтез фталоцианина хлорида индия и изучение его фотохимических свойств

Кантерман А.С.

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

E-mail: kanterman.anya@yandex.ru

Фталоцианины – это отдельный класс фотоактивных соединений, уникальные физико-химические свойства которых исследуются во многих областях современной науки. Замещенные заряженные комплексы металлофталоцианинов с гетероциклическими биологическими активными заместителями представляют большой интерес, так как могут являться высокоэффективными фотосенсибилизаторами из-за своего высокого квантового выхода синглетного кислорода.

В литературе редко встречаются индиевые металлокомплексы фталоцианинов, поэтому данное направление является актуальным.

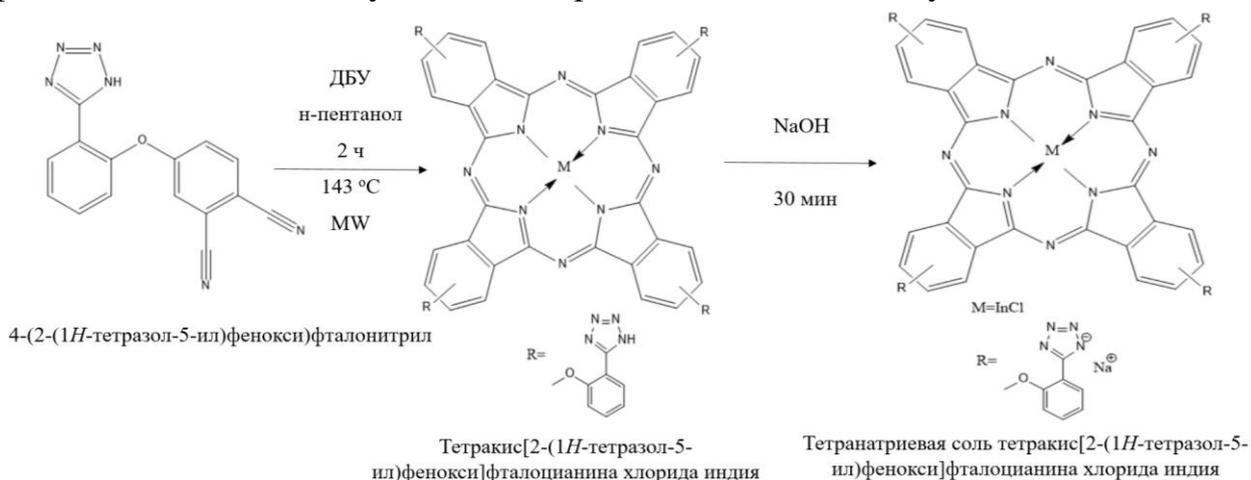


Рис.1 Схема получения тетранатриевой соли фталоцианина хлорида индия.

Фталоцианин хлорида индия получали в микроволновом реакторе при температуре 143°C в н-пентаноле в присутствии ДБУ и $InCl_3$ в течение 2 часов. Тетранатриевую соль фталоцианина хлорида индия получали в щелочном растворе (NaOH в 5% избытке). Общий выход сухого продукта 20 %.

Метод микроволновой активации является более эффективным, так как классический (конвективный) метод занимает более длительное время.

Значение квантового выхода синглетного кислорода в ДМСО составляет 0,69.

СВЧ - плазмохимический метод синтеза ацетилена и бензола

Капустин Р.В.¹, Агрба А.И.²¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия²Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.
Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kapustin-nntu@mail.ru

Плазмохимические методы являются одними из перспективных способов получения базовых компонентов органического синтеза. Они имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными, в том числе нефтехимическими методами, за счет своей эффективности и экологической чистоте. Это относится, в первую очередь, к СВЧ-плазмохимическим методам, которые все шире используются в лабораторной практике и в промышленной органической химии.

В представленной работе предложен метод управляемого СВЧ-плазмохимического синтеза ацетилена и бензола при конверсии природного газа (метана), включающего установку (рис.1), позволяющую синтезировать, регулировать, и разделять продукты синтеза, а также исследовать факторы, влияющие на их выход.

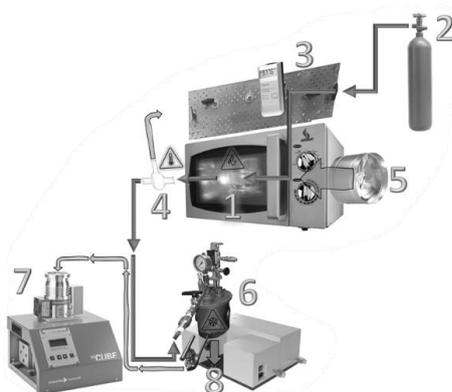


Рис.1. Экспериментальная установка для СВЧ-плазменной конверсии метана.

Установка состоит из следующих основных элементов: 1 – кварцевый плазменный реактор, 2 – подводимый газопровод, 3 – система регулирования и контроля давления и скорости потока газов в реакторе, 4 – выходной газопровод и сепаратор углеродных частиц, 5 – система регулирования и контроля температуры стенок реактора, 6 – низкотемпературная система сепарации продуктов синтеза, 7 – система вакуумирования, 8 – система мониторинга продуктов с ИК-Фурье-спектрометром и газовой ячейкой.

Предложенная установка СВЧ-конверсии метана позволяет получить ацетилен с выходом до 80% и бензол до 60% от теоретически возможного. Установлены оптимальные параметры синтеза продуктов, включая давление газа в системе, температура стенок реактора, время горения плазмы и скорость газового потока.

Подбор оптимальных условий для синтеза Fe-MOF с заданными характеристиками

Карасева А.А.¹, Диалло А.¹, Филиппов Д.В.¹, Вашурин А.С.^{1,2}

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва,
Россия*

E-mail: nk123987@mail.ru

Металлоорганические каркасы (MOF) представляют собой кристаллические, органо–неорганические гибридные соединения, в которых ионы металлов и органические мультидентатные лиганды связаны друг с другом координационными связями [1]. Цеолитные имидазолатные каркасы (ZIFs), как подкласс металлоорганических каркасов (MOF), представляют собой высокопористые кристаллы со структурой цеолитного типа, построенные ионами металлов и имидазолатными лигандами. Для ZIFs характерны высокая кристалличность, большая удельная поверхность, химическая и функциональная настраиваемость. Сольвотермический синтез металлоорганических каркасов получил широкое применение благодаря своей простоте и высокой производительности, точному контролю распределения формы, размеров и кристалличности получаемого материала являются основными преимуществами этого метода [2]. В работе проведено варьирование параметров синтеза металлоорганических каркасов в условиях сольвотермического метода. Для построения структурных единиц использовались хлорид железа(III) и терефталевая кислота (BDC). NaOH и триэтиламин использовались в качестве катализаторов для депротонирования терефталевой кислоты. В ходе работы определены оптимальные условия получения высокопористых Fe-MOF. Структура полученных материалов подтверждена с помощью рентгено-структурного анализа. Получена информация о составе и строении поверхностных слоёв Fe-MOF с помощью СЭМ. Было обнаружено, что добавление триэтиламина приводит к получению высокодисперсных порошков за счет депротонирования органического линкера и гидролиза реагента перед комплексообразованием. Получены изотермы адсорбции азота в порах Fe-MOF. В результате их обработки найдены параметры пористой структуры синтезированных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10158).

Список литературы

- [1] Kong X-J., Li J-R. // Engineering. 2021. V. 7. P. 1115–1139.
- [2] Horcajada P., Salles F., Wuttke S. Journal of the American Chemical Society, 2011, 17839–17847.

Селективный синтез функционализированных 3(2H)-фуранонов на основе каскадной димеризации С-Н активных ацетиленовых кетонов

Карнакова С.О., Шабалин Д.А.

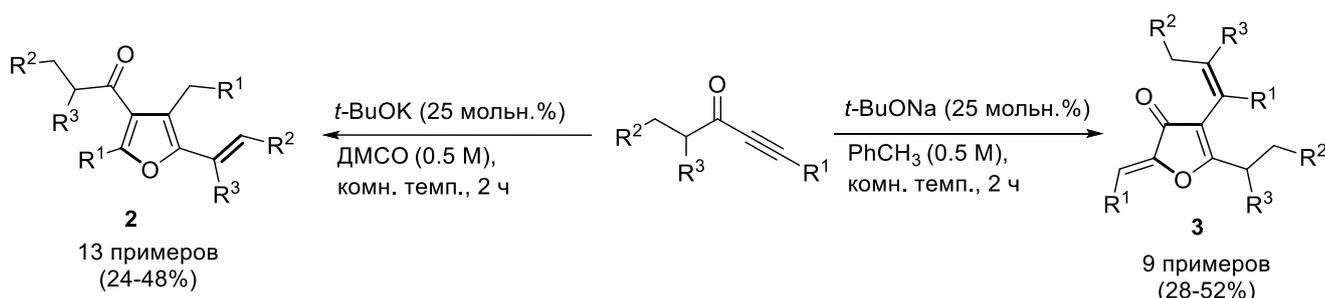
Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения
Российской академии наук, Иркутск, Россия

E-mail: samultceva@mail.ru

Поиск простых и эффективных методов синтеза сложных молекулярных систем с использованием доступных катализаторов и реагентов является одной из важных задач в органической химии. В этом направлении привлекательными считаются открытые и систематически развиваемые в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского каскадные реакции с участием ацетиленов и кетонов, инициируемые суперосновными каталитическими системами [1].

В продолжение этих исследований, мы предположили, что такими доступными реагентами могут быть С-Н активные ацетиленовые кетоны (алкиноны), содержащие два сопряженных электрофильных центра (карбонильная группа и тройная связь) и алкильный заместитель при карбонильной группе. Енолят-ионы, образующиеся при депротонировании таких алкинонов, являются амбидентными реагентами, способными выступать в качестве углерод- или кислород-центрированных нуклеофилов в зависимости от природы алкильного заместителя, растворителя и противоиона.

Ранее в нашей лаборатории открыта каскадная сборка 3-ацил-5-алкенилфуранов **2**, инициируемая суперосновной системой *t*-BuOK/ДМСО[2]. Продолжая исследования этой реакции, мы обнаружили иную реакцию димеризации С-Н активных алкинонов **1** с образованием функционализированных 3(2H)-фуранонов **3**, более эффективно и селективно протекающую в присутствии каталитической системы *t*-BuONa/PhCH₃.



Список литературы

- [1] Trofimov B. A., Schmidt E. Yu. // Acc. Chem. Res. 2018, V. 51, Iss. 5, P. 1117.
[2] Dvorko M. Yu., Shabalin D. A., Ushakov I. A., Schmidt E. Yu., Trofimov B. A. // Eur. J. Org.Chem. 2023, V. 26, Iss. 8, e202201464

Синтез конъюгатов природных хлоринов с аминоксипроизводными бензойной кислоты

Качермина А.К., Тихонов С.И., Фадеева А.Д., Асилова Н.Ю., Зубин Е.М., Грин М.А.

МИРЭА – Российский Технологический Университет, Институт Тонких Химических Технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: akachermina@yandex.ru

Для направленного изменения спектральных свойств и с целью дополнительной функционализации природных хлоринов был осуществлен синтез трех новых производных пурпурина-18, содержащих фрагмент 2-(аминокси)-, 3-(аминокси)- и 4-(аминокси)бензойной кислот (АОБК).

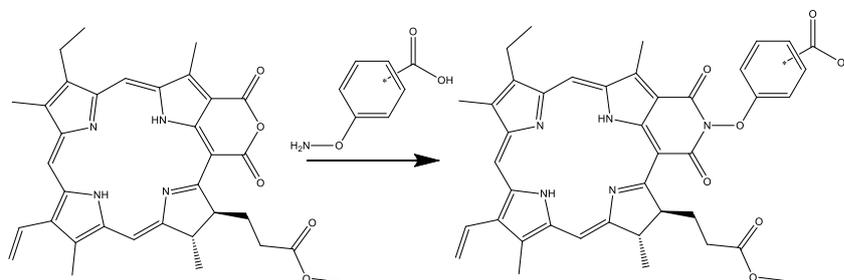


Рис. 1. Схема синтеза циклоимидных производных пурпурина-18.

На первом этапе были синтезированы 2-(аминокси)-, 3-(аминокси)- и 4-(аминокси)бензойные кислоты. Эти соединения были использованы в реакции с метиловым эфиром пурпурина-18, в результате которой образовывались соответствующие циклоимидные производные.

Для подтверждения строения полученных соединений использовались методы ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии MALDI-TOF.

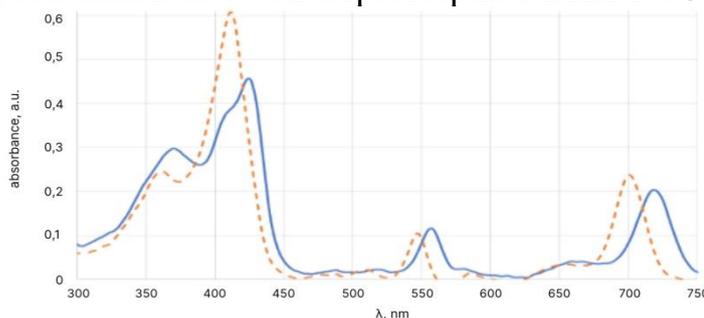


Рис. 2. Спектр поглощения: метиловый пурпурин-18 (штрих), производные с АОБК (сплошная).

При анализе методом УФ-спектроскопии было показано, что введение в молекулу хлорина фрагмента аминоксипроизводной бензойной кислоты приводит к батохромному сдвигу спектра поглощения до 705-710 нм. Соединения оставались устойчивыми в диапазоне pH от 7.4 до 4.0.

Синтез сложных эфиров бензойной кислоты с потенциальной биологической активностью

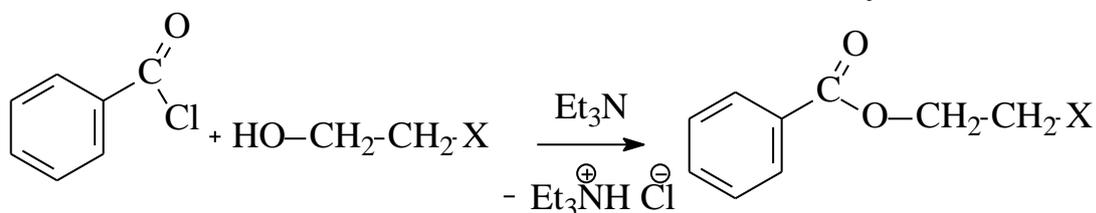
Кирдина К.А., Яркова Т.А.

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

E-mail: yarkova@mirea.ru

Бензойная кислота известна антимикробными свойствами, однако, токсичность этого соединения довольно высока. Конъюгаты бензойной кислоты со спиртами, аминами или амидами обладают более выраженной биологической активностью, чем исходные вещества, при этом их токсические свойства заметно снижены, а действие пролонгировано.

В данной работе синтезировали и протестировали на антимикробную и противогрибковую активность сложные эфиры бензойной кислоты: 2-гидроксиэтилбензоат и 2-аминоэтилбензоат. Вещества получали по схеме:



где X= -OH, -NH₂

Ацилирование 1,2-этандиола и этаноламина бензоилхлоридом проводили по следующей методике: бензоилхлорид (0,010 моль), 1,2-этандиол или *N*-защищённый этаноламин (0,015 моль) растворяли в дихлорметане, добавляли триэтиламин (0,015 моль). Смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. По истечении времени процесса в реакционную массу добавляли 5 мл этилацетата, затем дважды экстрагировали порциями воды по 10 мл. Органический слой высушивали над безводным сульфатом натрия в течении ночи. Растворитель упаривали в вакууме при 30°C. Предварительную защита аминогруппы в случае *O*-ацилирования бензоилхлоридом этаноламина осуществляли *Boc*-ангидридом (0,015 моль). Удаляли *Boc*-защиту обработкой трифторуксусной кислотой после получения сложного эфира. Целевые продукты выделяли при помощи колоночной хроматографии на силикагеле смесью петролейного эфира и этилацетата. Подтверждение структуры полученных продуктов осуществляли посредством ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии.

Для предсказания биологической активности полученных соединений был использован сервис PASS Online, который показал увеличение вероятности проявления противогрибковой и антимикробной активности по сравнению с бензойной кислотой. Исследование антимикробной и противогрибковой активности полученных сложных эфиров на штаммах бактерий и грибах показали положительный результат.

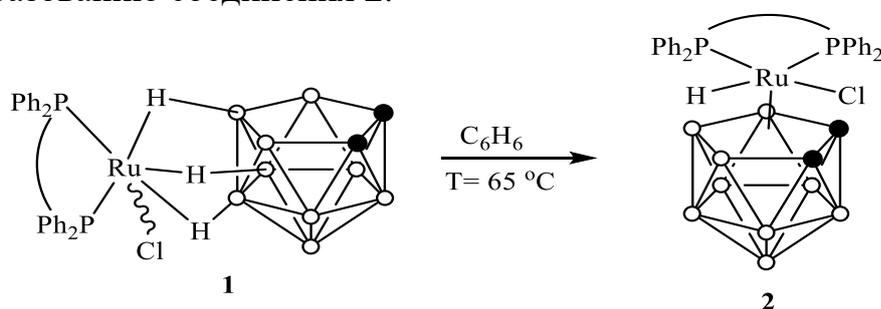
Новые комплексы рутения с хелатным 1,2-
бис(дифенилфосфинометил)бензольным лигандом

Кирпичникова В.Н., Зими́на А.М.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Ни́жний Новго́род, Росси́я

E-mail: viktoriaKirpicnikova7@gmail.com

Металлакарбораны представляют собой интересный класс металлокомплексных соединений, нашедших свое применение в медицине и катализе. Например, карборановые комплексы рутения (II) и (III) успешно применяются в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. Ранние исследования показали, что на эффективность применения комплекса в катализе значительное влияние оказывает строение и длина углеродного «мостика» в дифосфине. В этом плане варьирование длины соответствующего мостика представляется эффективным способом управления каталитической активностью комплекса. При взаимодействии *экзо-нидо*-комплекса с 1,2-бис(дифенилфосфинометил)бензолом в бензоле при 50 °C была получена смесь соединений рутения **1** и **2** *экзо-нидо*- и *клого*-строения соответственно. Установлено, что последующее нагревание комплекса **1** в бензоле при 65 °C приводит к образованию соединения **2**.



1,2: PPh₂-PPh₂ = 1,2-Bis(diphenylphosphinomethyl)benzene

Рис. 1. Карборановые комплексы рутения с хелатным дифосфином

Показано, что парамагнитный аналог комплекса **2** способен вступать в реакцию термолита в толуоле при 110 °C с образованием новых производных, содержащих *орто*-фениленциклоборированные фрагменты.

Строение соединений предположено на основе их исследования физико-химическими методами анализа, такими как спектроскопия ЯМР на разных ядрах, времяпролетная масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия и рентгеноструктурный анализ. Чистота полученных соединений подтверждена методом ВЭЖХ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

Особенности синтеза водорастворимой композиции на основе мезо-тетрапиридилпорфирина

Кишалова М.В., Жеглова Н.В., Любимцев А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: mariashipalova@mail.ru

Синтетические и природные хлорины и бактериохлорины представляют повышенный интерес в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний. В последнее время отмечается повышенный интерес к синтетическим фотосенсибилизаторам по причине определенности их строения и состава, что затруднено для их природных аналогов. Целью исследования является разработка способа получения водорастворимой композиции на основе мезо-тетра-3-пиридилпорфирина.

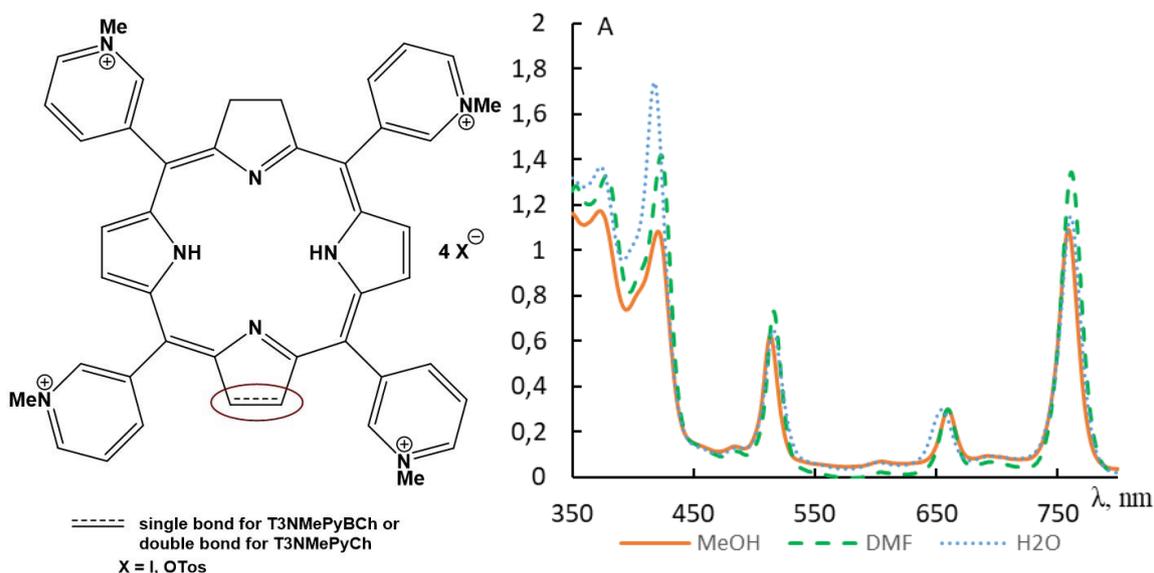


Рис.1. Структурная формула и ЭСП растворов смеси **T3NMePyCh** и **T3NMePyBCh**

Детально изучено диимидное восстановление 5,10,15,20-тетра-(пиридин-3-ил)порфирина в пиридине и «плаве». Предложен метод выделения индивидуальных 5,10,15,20-тетра-(пиридин-3-ил)хлорина (**T3PyCh**) и 5,10,15,20-тетра-(пиридин-3-ил)бактериохлорина (**T3PyBCh**). Показано влияние природы сорбента и продолжительности контакта **T3PyCh** и **T3PyBCh** на выход продуктов. Разработан метод получения водорастворимой композиции, содержащей тетратозилаты или йодиды 5,10,15,20-тетра-(N-Ме-пиридин-3-ил)хлорина (**T3NMePyCh**) и 5,10,15,20-тетра-(N-Ме-пиридин-3-ил)бактериохлорина (**T3NMePyBCh**) без выделения продуктов восстановления. Исследованы спектральные свойства полученных индивидуальных соединений и их смесей.

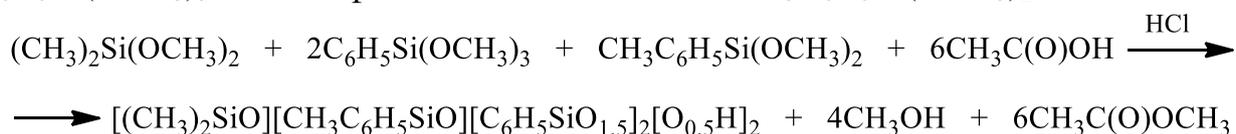
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 23-23-00600).

Синтез олигометилфенилсилоксанола

Иванов А.Г., Климова Н.В.

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений, Москва, Россия
E-mail: nk20160412@gmail.com

Ацидогидролитическая поликонденсация (АГПК) алкил- и арилалкоксисиланов карбоновой кислотой, в присутствии каталитического количества минеральной кислоты, в зависимости от мольного соотношения органиалкоксисилан : карбоновая кислота приводит к образованию полисилсесквиоксанов линейного, разветвлённого, циклического, полициклического и полиэдрического строения [1,2]. Методом АГПК нами впервые был получен олигометилфенилсилоксанол - ДТ-смола из диметилдиметоксисилана $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, фенилтриметоксисилана $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ и метилфенилдиметоксисилана $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ по схеме:



Состав олигометилфенилсилоксанола, выделенного после отгона метанола с метилацетатом и вакуумирования на роторном испарителе, подтверждён спектроскопией ЯМР на ядрах ^1H и ^{29}Si . Определено количество гидроксильных групп титрованием по Фишеру. Результаты анализа подтвердили полноту прохождения гидролиза-конденсации. Выход продукта составил 90,5%.

ДТ-смолу растворили в толуоле и получили лак со следующими характеристиками (табл. 1):

Таблица 1. Характеристики лака на основе ДТ-смолы.

Внешний вид лака	Однородный прозрачный бесцветный раствор без механических примесей
Массовая доля нелетучих веществ, %	32
Условная вязкость при 20°C, сек	10,6
pH неводного раствора	6,8
Внешний вид плёнки лака	гладкая однородная плёнка
Время высыхания до степени 3 при 100°C, мин	55
Потеря в массе плёнки, выдержанной при 350°C в течении 10ч, %	6,25
Прочность плёнки при ударе, выдержанной при 350°C в течении 10ч, см	45

Список литературы

- [1] Ivanov A.G., Kopylov V.M., Kireev V.V. and etc. // Polymer Science, Ser. B. 2014. Vol. 56. № 1. P. 49-54.
[2] Ivanov A.G., Kopylov V.M., Kireev V.V. and etc. // Polymer Science, Ser. B. 2015. Vol. 57. № 1. P. 9-15.

Изучение реакций типа ANRORC в химии 1,3,4-окса- и 1,3,4-тиадиазолтионов

Климонов А.И., Цаплин Г.В., Попков С.В.

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

E-mail: anton201370@yandex.ru

На сегодняшний день химия пятичленных гетероциклов достаточно хорошо изучена и занимает особое место в разработке и синтезе новых биологически активных веществ и лекарственных препаратов. На рынок АФС все чаще выходят соединения, содержащие в своей структуре 1,2,4-триазол-3-тиольный фрагмент (Рис.1.) [1-3]

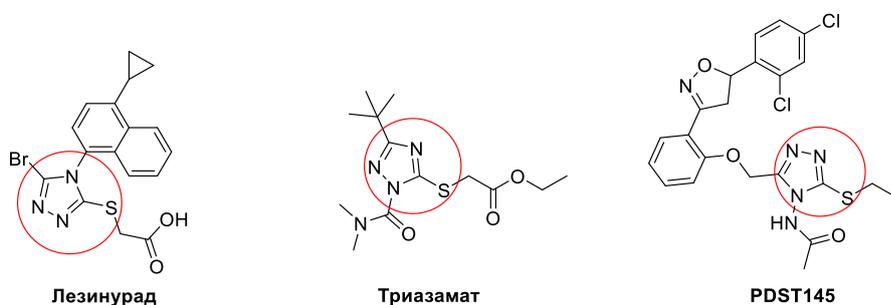
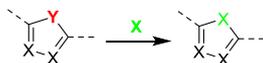


Рис. 1. Препараты на основе 1,2,4-триазол-3-тиона.

Основным литературным способом получения 1,2,4-триазол-3-тиона является циклоконденсация в основной среде соответствующих N,N'-дизамещенных тиосемикаразидов. Данный подход требует использования тиоизоцианатов, для получения которых необходимо в большинстве случаев исходить из высокотоксичного тиофосгена [4]. Нами был разработан новый подход к синтезу целевых соединений по реакции типа ANRORC с использованием 1,3,4-окса- и 1,3,4-тиадиазолов в качестве исходных субстратов. Это принципиально новый и ранее неизвестный процесс перехода одних гетероциклических систем в другие, что позволяет расширить ряд получаемых соединений с потенциальной биологической активностью.



Список литературы

- [1] Dalbeth N. // *Arthritis & Rheumatology*. 2017. V. 69. P. 1903-1913.
- [2] Moores G. D., Devine G. J. // *Pesticide Biochemistry and Physiology*. 1994. V. 49. №. 2. P. 114-120.
- [3] Dixit P. P. // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2016. V. 107. P. 38-47.
- [4] Mustafa S. M. // *Mini-Reviews in Organic Chemistry*. 2004. V. 1. №. 4. P. 375-385.

Синтез и оценка биологической активности 3-гидроксиэстратриенов с функционализированной 17β-боковой цепью

Князев В.В., Кузнецов Ю.В., Церфас М.О., Левина И.С., Заварзин И.В.
 Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
 E-mail: vadimknyazev@ioc.ac.ru

Модификация природных стероидных гормонов с целью поиска новых средств терапии гормонозависимых онкологических заболеваний является важным направлением медицинской химии. Одной из задач данной области исследований является разработка ингибиторов ключевого элемента эстрогенной сигнальной системы — рецептора эстрогенов α (ERα).

На основе результатов обобщения литературных данных и предварительного докинга в известные структуры ERα мы предположили, что производные эстрадиола — гидроксиэстратриены, содержащие характерную фенольную группу эстрогенов, вторую гидроксильную группу в 17β-цепи и вынесенный на этой цепи за пределы лиганд-связывающего кармана рецептора полярный фрагмент, могут проявлять свойства антагонистов ERα.

Нами был выполнен синтез структур с различными заместителями в концевом фрагменте 17β-боковой цепи, на клетках рака молочной железы (MCF-7) была исследована их цитотоксичность и влияние экспрессию ERα и ряда белковых маркеров (GREB1, cyclin D1, PARP).

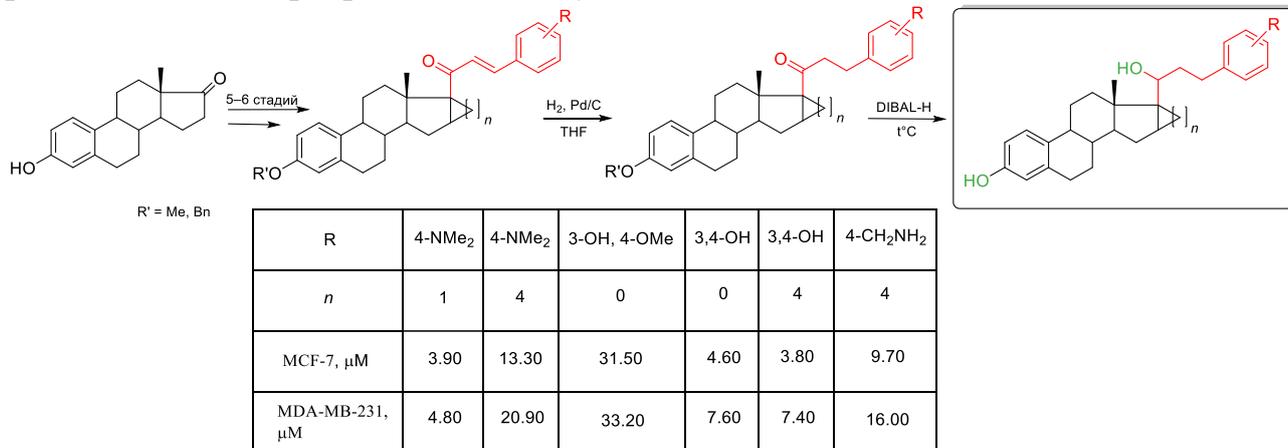


Рис. 1. Синтез и цитотоксичность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00778).

Электрохимический синтез изоксазолинов из оксимов

Кобзева С.А.^{1,2}, Федорова У.В.^{1,2}, Павельев С.А.², Терентьев А.О.^{1,2}

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

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

E-mail: kobzevasvetlanka@yandex.ru

Химия гетероциклических соединений является одной из наиболее динамично развивающихся областей органической химии. В настоящее время возрастает актуальность идеи создания новых подходов к синтезу N-гетероциклических соединений, вследствие их широкого распространения в различных областях химии. Так, азотсодержащие гетероциклические соединения находят применение в фармацевтической, сельскохозяйственной химии, а также в промышленности.

Особое место среди N-гетероциклических соединений занимает класс изоксазолинов. Они играют существенную роль в органическом синтезе, выступая в качестве важных полупродуктов, а также широко используются в качестве антибактериальных агентов, инсектицидов и акарицидов [1].

В настоящее время одной из особенно интенсивно развивающихся областей современной органической химии является препаративная органическая электрохимия. За последние несколько лет среди всего разнообразия направлений органической электрохимии электросинтез N-гетероциклических соединений приобретает постоянно растущий интерес [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.

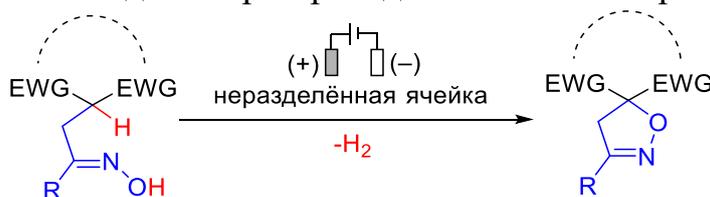


Схема 1. Реакция электрохимической внутримолекулярной циклизации

Список литературы:

- [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.

Соединения алюминия и бора с аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами

Коваленко Я.О.^{1,2}, Копцева Т.С.²

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

²Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева Российской
академии наук, Нижний Новгород, Россия

E-mail: 041020@bk.ru

Химия координационных соединений играет важную роль в развитии науки. Множество работ в последние десятилетия посвящены изучению гидридов металлов главных подгрупп. В частности, исследования гидридов алюминия с объемными лигандами в реакциях с гидридами бора дают возможность расширить фундаментальные представления о свойствах данных соединений и разработать подходы к новым реагентам для функционализации органических соединений.

В данной работе была изучена реакционная способность гидрида алюминия $[(\text{dpp-bian})\text{Al}(\text{H})_2\text{Li}(\text{THF})_3]$ (**1**) ($\text{dpp-bian} = 1,2\text{-бис}[(2,6\text{-диизопропилфенил)имино}]аценафтен$) по отношению к диметиламин- и диметилсульфид-борановым комплексам (схема 1). Нам удалось получить смешанные алюминий-боргидридные производные. Молекула диметиламина, находящаяся в составе производного $\text{BH}_3 \cdot \text{NHMe}_2$, выступает в качестве реагента в продемонстрированных в работе процессах, тогда как диметилсульфид в соединении $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ не участвует в реакции.

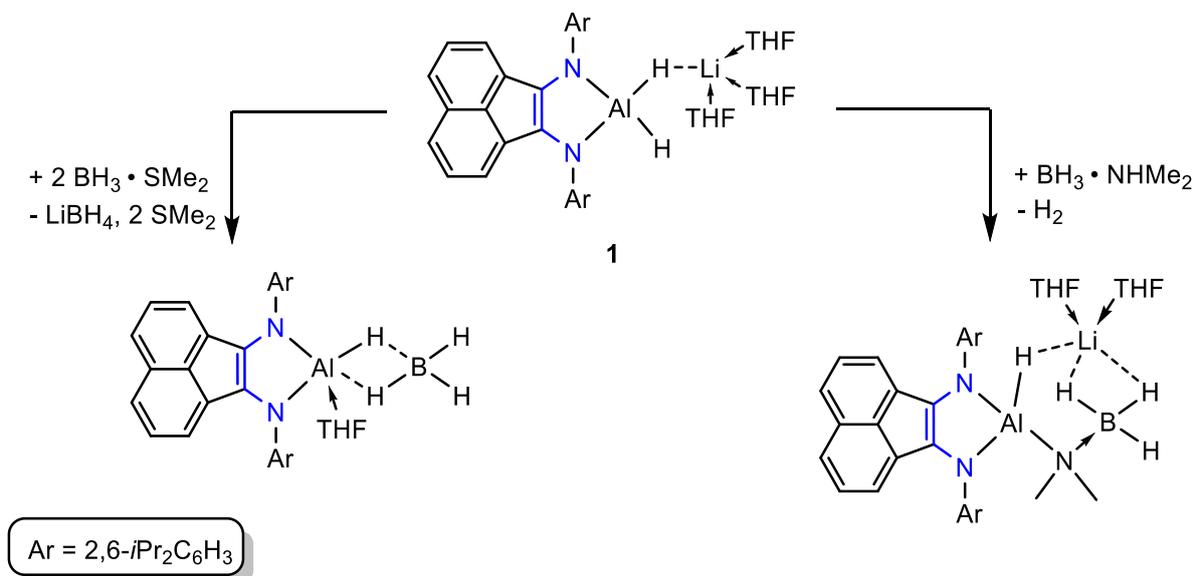


Схема 2. Получение алюминий-боргидридных производных.

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама с лигандами азольного ряда

Козлова К.С.^{1,2}, Иванов А.А.², Шестопапов М.А.²

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: k.kozlova@g.nsu.ru

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы с общей формулой $[\{M_6X_8\}L_6]^n$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br, I$; L – внешние неорганические или органические лиганды) за счет своих свойств (яркая люминесценция в видимой и ближней ИК областях спектра, фотосенсибилизационные свойства, рентгеноконтрастность) являются перспективными соединениями с точки зрения применения в таких областях как биология и медицина, например, в фотодинамической терапии, биовизуализации, компьютерной томографии и др. В литературе для кластерных комплексов молибдена и вольфрама представлено два основных подхода к замещению внешних галогенидных лигандов на органические: i) взаимодействие с солями серебра органических кислот и ii) получение метилатных комплексов с дальнейшим замещением MeO^- лигандов на остатки различных карбоновых кислот, спиртов и тиолов. Данные методы позволяют получать комплексы с различными O- и S-донорными лигандами, однако примеров получения таких комплексов с N-донорными лигандами (в частности, с азолами) не так много.

В литературе метилатные комплексы с общей формулой $Na_2[\{M_6X_8\}(OMe)_6]$ получают взаимодействием Mo_6X_{12} или $Na[W_6I_{14}]$ с метилатом натрия в метаноле при кипячении (в случае Mo_6I_{12} реакцию проводят в атмосфере аргона). В данной работе для получения метилатных комплексов был оптимизирован и упрощен метод синтеза: в качестве исходных соединений использовались комплексы $(Bu_4N)_2[M_6X_{14}]$, которые растворяли в метаноле в присутствии гидроксида натрия без использования инертной атмосферы. Комплексы далее вводили в реакцию с различными азолами (например, пиразол, имидазол, 1,2,3-триазол), получая серию соединений с общим составом $Na_2[\{M_6X_8\}L_6]$, где $M = Mo, W$; $X = Br, I$; L – лиганд азольного ряда.

Полученные соединения детально охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов анализа, таких как ЯМР- и ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, элементные CHN и EDS анализы. Также в работе изучены люминесцентные свойства полученных кластерных комплексов в твердом теле и в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-20109).

Смешанно-лигандные металл-органические координационные полимеры
цинка

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

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

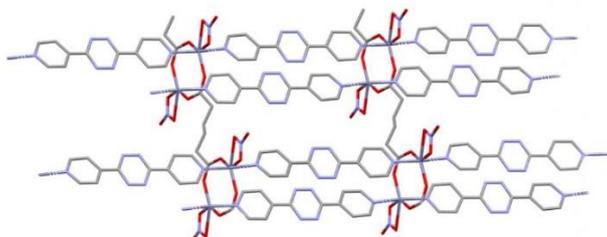
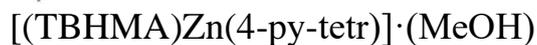
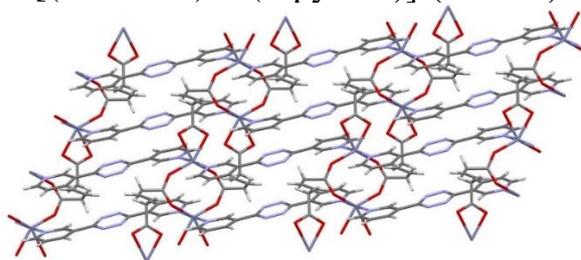
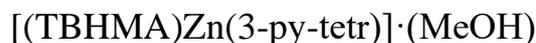
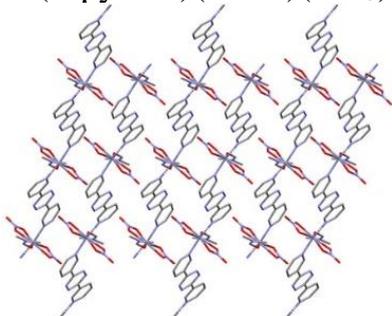
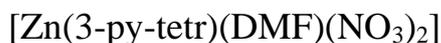
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний
Новгород, Россия

E-mail: kolevatikus.ex@gmail.com

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются одним из перспективных объектов исследований в современной супрамолекулярной химии. Разработка методов химического конструирования МОКП с заданной топологией, определяющей свойства получаемых материалов, является актуальной задачей, ввиду широкого спектра применения данного класса соединений.

Методом двухстадийного термического синтеза были получены три новых металл-органических координационных полимера цинка (рис. 1) на основе 3,6-ди-3-пиридил-1,2,4,5-тетразина (3-*py*-*tetr*), 3,6-ди-3-пиридил-1,2,4,5-тетразина (4-*py*-*tetr*) и транс-β-гидромуконовой кислоты (H₂ТВНМА). Структура полученных производных исследована методом РСА. Свойства МОКП изучены различными физико-химическими методами.

Рис. 1. Металл-органические координационные полимеры цинка.



Исследование выполнено а в рамках государственного задания ИМХ РАН.

Синтез и свойства новых производных терпенофенолов

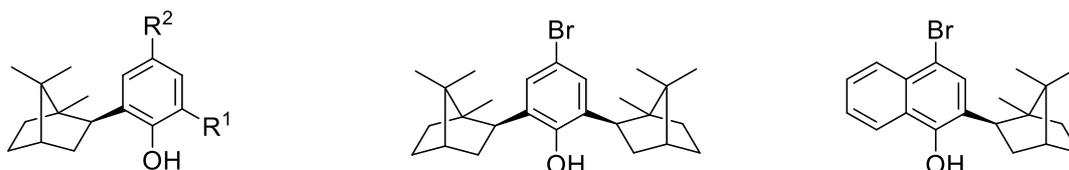
Колегова Т.А., Шумова О.А., Чукичева И.Ю.

Институт Химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН,
Сыктывкар, Россия

E-mail: tatyana.kolegova.89@mail.ru

Замещенные фенолы, к числу которых относятся изоборнилфенолы, являются лидерами среди современных ингибиторов свободнорадикального окисления органических и биоорганических субстратов [1]. Одним из наиболее перспективных направлений в совершенствовании фенольных антиоксидантов, является введение дополнительных функциональных групп в их структуру, что может привести к появлению новых свойств. Известно, что синтетические арилбромиды обладают выраженной антибактериальной, противогрибковой и противовирусной активностью [2], отдельные природные и синтетические бромфенолы обладают высокой антиоксидантной активностью [3].

Нами отработаны способы получения бромпроизводных изоборнилфенолов с выходами от 68-99 %, которые проявляют высокую антиоксидантную активность на модели окислительного гемолиза эритроцитов [4].

R¹ = Br, R² = H, Br, OH, t-BuR¹ = H, OH, R² = Br

Предложен эффективный способ синтеза 1,2-диокси-3-изоборнил-5-метилбензола на основе 2-бром-6-изоборнил-4-метилфенола [5]. Из числа синтезированных производных изоборнилфенолов идентифицированы соединения-лидеры, обладающие одновременно бактерицидным и фунгицидным действием к широкому спектру чувствительных к ним культур.

Работа выполнена за счёт гранта РФФИ (проект № 21-73-20091, <https://rscf.ru/project/21-73-20091/>).

Список литературы

- [1]. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н., Чукичева И.Ю., и др. // Журнал физической химии. 2022. Т. 96, № 5. С. 646-650.
- [2]. Salmasi R., Gholizadeh M., Salimi A., Garrison J.C. // J. Iran. Chem. Soc. 2016. Vol. 13. P. 2019-2028.
- [3]. Zhao W., Feng X., Ban S., Lin W., Li Q. // Bioorg. Med. Chem. Letters. 2010. V. 20. No. 14. P. 4132-4134.
- [4]. Колегова Т.А., Чукичева И.Ю., Шевченко О.Г., Кучин А.В. // ЖОХ. 2023. Т. 93, № 8. С. 1190-1205.
- [5]. Колегова Т.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // В кн. Химия, экология и рациональное природопользование. Мат-лы межд. научно-практ. конф.– Махачкала: АЛЕФ, 2021. С. 58–61. ISBN 978-5-00128-865-7.
- [6].

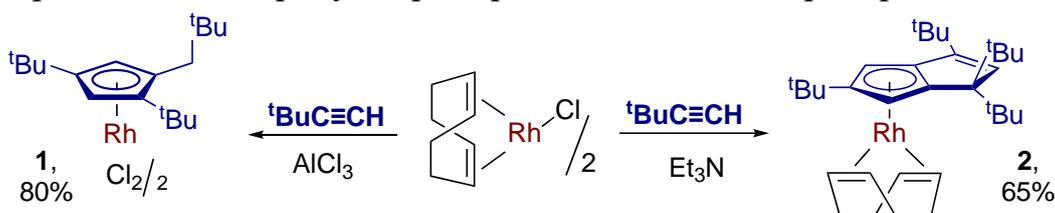
Получение циклопентадиенильных комплексов родия из алкинов

Колос А.В., Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С.

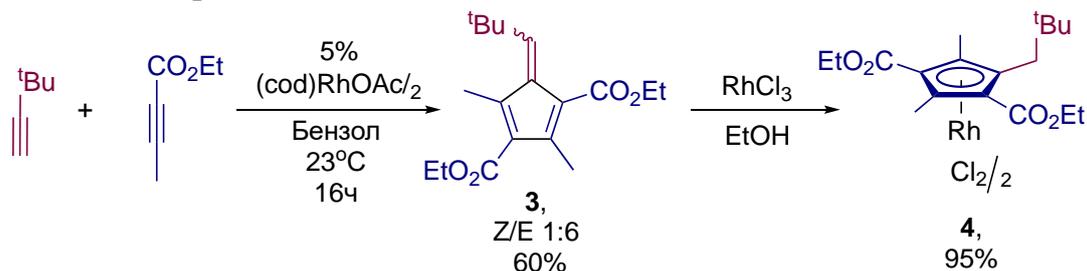
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
РАН, Москва, Россия

E-mail: Kolos.Andreij@gmail.com

Циклопентадиенильные комплексы родия широко применяются в современном катализе [1]. Нами разработан необычный подход к синтезу таких соединений основанный на циклизации алкинов в координационной сфере родия. При использовании *tert*-бутилацетилена в зависимости от условий может образовываться продукт тримеризации **1**, либо тетрамеризации **2** [2,3].



При совместном использовании *tert*-бутилацетилена с этил-2-бутиноатом происходит кросс-циклизация с образованием фульвена **3**. Реакция фульвена **3** с хлоридом родия приводит к циклопентадиенильному комплексу **4**, содержащему электроноакцепторные заместители.



Введение в структуру комплекса *tert*-бутильной группы позволяет добиться повышения селективности в каталитических реакциях C-H активации.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-13-00345

Список литературы

- [1] Shibata, Y., Tanaka, K. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2011, Vol. 50. pp. 10917–10921.
 [2] Kolos, A. V., Nelyubina, Y. V., Podyacheva, E. S., Perekalin, D. S. // *Dalton Trans.* 2023. Vol. 52, pp. 17005–17010.
 [3] Kolos A.V., Nelyubina, Y. V., Sundararaju, B., Perekalin D.S. // *Organometallics*, 2021, Vol. 40, pp. 3712–3719.

Синтез новых 2-арил-6-нитро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидинов и их реакции с С-нуклеофилами

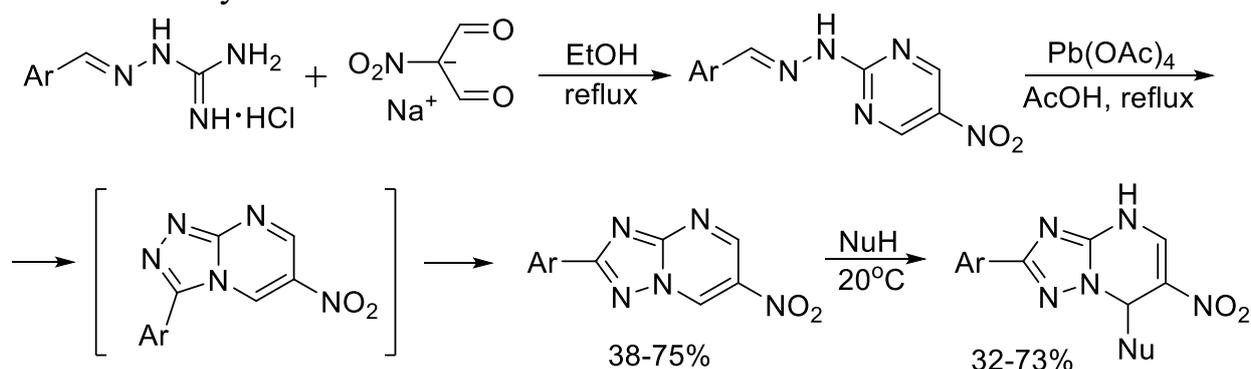
Колядина С.А.¹, Бастраков М.А.², Старосотников А.М.²

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

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия.
E-mail: 89035196388@mail.ru

Азотсодержащие гетероциклы играют важную роль в медицинской химии и химии природных соединений. Они являются основой эффективных лекарственных препаратов, красителей, средств защиты растений и т.д. [1,2,4]Триазоло[1,5-а]пиримидины проявляют широкий спектр полезных биологических свойств: среди представителей данного класса найдены соединения с антибактериальной, противовирусной и противоопухолевой активностью. Отмечается структурная схожесть триазоло[1,5-а]пиримидинов с пуриновой системой [1].

Обычно 6-нитро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидины синтезируют по реакции 3-*R*-5-амино[1,2,4]триазолов с Na-солью нитромалонового альдегида. Нами предложен другой подход на основе окислительной циклизации 5-нитропиримидинилгидразонов ароматических альдегидов. При этом в процессе реакции происходит перегруппировка Димрота и выделить промежуточные триазоло[4,3-а]пиримидины не удастся. Обнаружено, что целевые триазоло[1,5-а]пиримидины легко присоединяют нейтральные С-нуклеофилы, такие как 1,3-дикетоны, замещенные индолы, полифенолы и др., реакции протекают в мягких условиях в отсутствие основания.



Таким образом, нами предложен подход к новым 2-арил-6-нитро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидинам и синтезирован ряд их аддуктов с различными С-нуклеофилами.

Список литературы

[1] Oukoloff K., Lucero B., Francisco K. R., Brunden K. R., Ballatore C. // European Journal of Medicinal Chemistry, 2019. Vol. 165. P. 332-346.

Синтез пентаглициновых линкеров для сайт специфической конъюгации препаратов с антителами, опосредованной сортазой А

Комарова О.А.^{1,2}, Гуляк Е.Л.², Коршун В.А.²

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

²ФГБУ Институт биоорганической химии им. академиков М. М. Шемякина и
Ю. А. Овчинникова Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: okomarova802@gmail.com

Сортаза А представляет собой транспептидазу, которая получила широкое применение для сайт-специфической модификации белков.

Одно из особенно интересных применений, где может быть использована конъюгация, опосредованная сортазой, — получение конъюгатов антитело-лекарственное средство (ADC) [1].

ADC являются высокоэффективными и противоопухолевыми препаратами. Они основаны на связывании избирательно нацеленного фрагмента антител с мощной цитотоксической полезной нагрузкой для достижения противоопухолевой активности. Компоненты ADC относительно просты: антитело, нацеленное на поверхностный антиген раковых клеток, цитотоксический препарат, убивающий раковые клетки, и линкер, соединяющий препарат и антитело.

Нами был разработан линкер, который позволяет улучшить и расширить эффективность сортазы А в качестве платформы для сайт-специфической конъюгации полезных нагрузок с антителами.

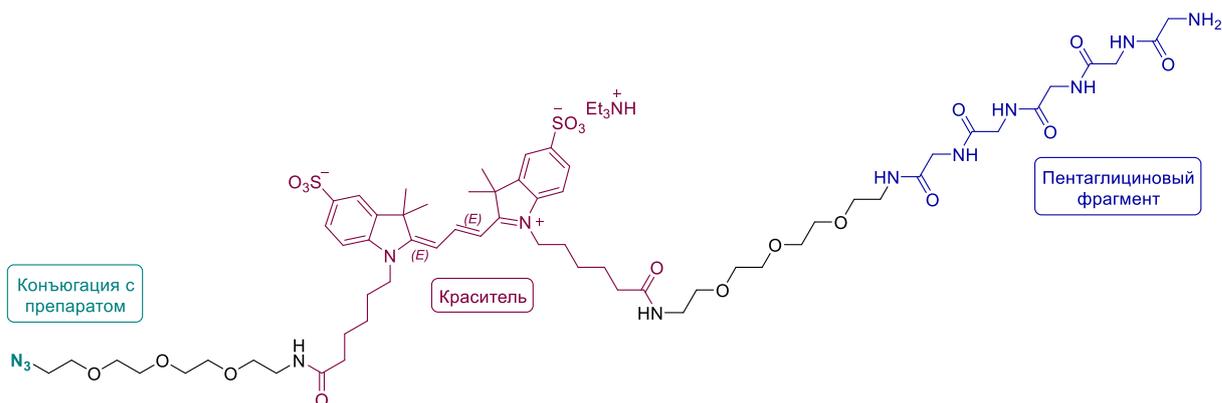


Рис. 1. Линкер для конъюгации, опосредованной сортазой А.

В структуру предложенного линкера входит не только неклассический пентаглициновый фрагмент, который делает его подходящим и эффективным субстратом для сортазы А, но и цианиновый краситель, наличие которого дает возможность для проведения контроля стехиометрии конъюгатов с белками.

Список литературы

[1] Pan L. et al. //Small. 2017. Т. 13. №. 6. С. 1602267.

***N*-Ариламино-1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-оны: синтез, фотолюминесцентные и антибактериальные свойства**

Константинова А.С.^{1,2}, Шетнев А.А.¹, Романычева А.А.¹, Корсаков М.К.^{1,2}

¹ Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д.

Ушинского, Ярославль, Россия

² Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия

E-mail: Ann.Konst-1993@yandex.ru

1,2,4-Оксадиазол-5(4*H*)-оны входят в структуру многих соединений, обладающих ценными фармакологическими свойствами. В дополнение к этому, производные 1,2,4-оксадиазолонов используются для создания высокоэнергетических материалов и хиральных органокатализаторов. Поэтому разработка новых синтетических подходов с целью повышения структурного разнообразия 1,2,4-оксадиазолонов представляет важную задачу для органической химии.

В настоящей работе была изучена реакция *N*-арилирования 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онов в условиях классического активированного нуклеофильного замещения. Были получены нитропроизводные **3a-p** через взаимодействие 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онов **1** с фторнитробензонитрилами **2** в системе K₂CO₃/DMФА при температуре 50-55 °С. Далее **3a-p** были введены в реакцию селективного восстановления по нитрогруппе *N*-фенильного фрагмента в системе SnCl₂/HCl/этанол с образованием целевых аминов **4a-p** (рис. 1). Установлено, что реакция восстановления **3a-h** по нитрогруппе в 4'-положении *N*-фенильного фрагмента легко протекает при комнатной температуре. Соответствующие амины **4a-h** были получены с хорошими выходами 70-88 %. В то время как, восстановление **3i-p** по нитрогруппе в 2'-положении необходимо проводить при температуре 60-65 °С. В данном случае целевые амины **4i-p** были получены с умеренными выходами 48-63 %.

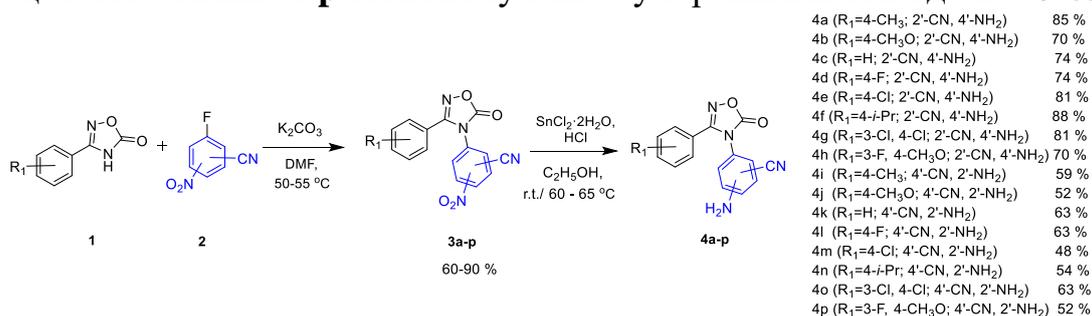


Рис. 1. Синтез *N*-(ариламино)замещенных 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онов **4**.

Исследованы фотолюминесцентные и антибактериальные свойства полученных *N*-(ариламино)производных **4a-p**. Показано, что соединения **4a-p** обладает люминесценцией в области 491-528 нм, соединения **4h** и **4o** проявили бактериостатическую активность в концентрации 64 мкг/мл против *Staphylococcus aureus*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-13-20085.

2-Азинил-4-аминоарилхиназолины: синтез и фотофизические свойства

Коптилова А.Е., Мошкина Т.Н., Иванькина М.А., Старновская Е.С., Носова Э.В.
 Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н.
 Ельцина, Екатеринбург, Россия
 E-mail: kopotilova.alexandra@yandex.ru

Благодаря привлекательным структурным и электронным свойствам 2,4-дизамещенные хиназолины активно применяются в качестве компонентов оптоэлектронных устройств [1]. Введение азинильного фрагмента повышает электроноакцепторную способность хиназолинового ядра и корректирует фотофизические характеристики. 2-Азинилхиназолины **1-2** были получены путем Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания Сузуки между соответствующими 4-бромзамещенными хиназолинами и арилбороновыми кислотами или их пинаколовыми эфирами.

Соед.	W	X	Y	Z	R ¹	Фотофизические свойства в толуоле		
						λ _{abs} , нм	λ _{em} , нм	QY, %
1a	H	H	H	-	Ph ₂ N	390	472	54
1b	Me	H	H	-	Et ₂ N	392	461	87
1c	Me	H	H	-	Ph ₂ N	388	472	84
1d	Me	Me	H	-	Et ₂ N	387	451	79
1e	Me	Me	H	-	Ph ₂ N	385	467	83
1f	OMe	OMe	H	-	Et ₂ N	368	443	89
1g	OMe	OMe	H	-	Ph ₂ N	376	460	93
1h	OMe	OMe	H	-	9H-карбазол-9-ил	341	420	5
1i	F	F	H	-	Et ₂ N	402	476	68
1j	F	F	H	-	Ph ₂ N	399	490	72
1k	F	F	H	-	9H-карбазол-9-ил	360	452	23
1l	F	F	N	-	Et ₂ N	404	478	71
1m	F	F	N	-	Ph ₂ N	400	499	69
1n	F	F	N	-	9H-карбазол-9-ил	360	454	7
2a	-	-	-	N	Et ₂ N	398	461	39
2b	-	-	-	N	Ph ₂ N	394	472	46
2c	-	-	-	N	9H-карбазол-9-ил	340	450	<1
2d	-	-	N	-	Et ₂ N	392	461	62
2e	-	-	N	-	Ph ₂ N	389	474	78
2f	-	-	N	-	9H-карбазол-9-ил	339	440	<1
3a	-	-	-	-	Ph ₂ N	431	519	26
3b	-	-	-	-	9H-карбазол-9-ил	339	506	7

Для некоторых соединений изучены фотофизические свойства при двухфотонном возбуждении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-73-01147).

Список литературы

[1] Носова Э.В., Achelle S., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н. // Успехи химии. 2019. Т. 88. С. 1128-1178.

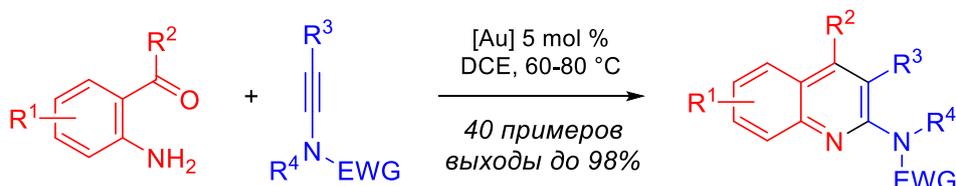
Синтез 2-аминохинолинов на основе золото-катализируемой реакции инамидов и аминокарбонильных соединений

Котикова П.Ф., Чикунова Е.И., Дубовцев А.Ю.
 Санкт-Петербургский государственный университет,
 Санкт-Петербург, Россия
 E-mail: a.dubovtsev@spbu.ru

Среди азаетероциклических соединений особый интерес вызывают производные 2-аминохинолина, демонстрирующие широкий спектр фармакологического действия. Синтетические и природные 2-аминохинолины проявляют антибактериальную и противоопухолевую активность, а также выступают в роли потенциальных препаратов для лечения нейродегенеративных заболеваний [1,2].

Нами предложен новый способ синтеза 2-аминохинолинов на основе золото-катализируемой реакции инамидов и аминокарбонильных соединений. В отличие от уже существующих подходов [3-5], наш модульный метод, работающий в мягких условиях, позволяет легко варьировать заместитель в 4-положении хинолинового каркаса, что перспективно с точки зрения дизайна лекарственных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (№ 23-73-10008).



● модульная сборка ● мягкие условия ● широкий спектр продуктов

Рис. 1. Золото-катализируемый синтез 2-аминохинолинов.

Список литературы

- [1] Alves M. J., Ferreira I. C. F. R., Dias J., Teixeira V., Martins A., Pintado M. // *Planta Medica*. 2012. Т. 78 (16). С. 1707-1718.
- [2] Cinelli M. A., Li H., Chreifi G., Poulos T. L., Silverman R. B. // *Journal of Medicinal Chemistry*. 2017. Т. 60 (9). С. 3958-3978.
- [3] Zhao X., Song X., Jin H., Zeng Z., Wang Q., Rudolph M., Rominger F., Hashmi A. S. K. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2018. Т. 360 (14). С. 2720-2726.
- [4] Rode, N. D., Arcadi, A., Di Nicola, A., Marinelli, F., Michelet, V. // *Organic Letters*. 2018. Т. 20 (17). С. 5103-5106.
- [5] Vanjari, R., Dutta, S., P. Gogoi, M., Gandon, V., K. Sahoo. // *Organic Letters*. 2018. Т. 20 (24). С. 8077-8081.

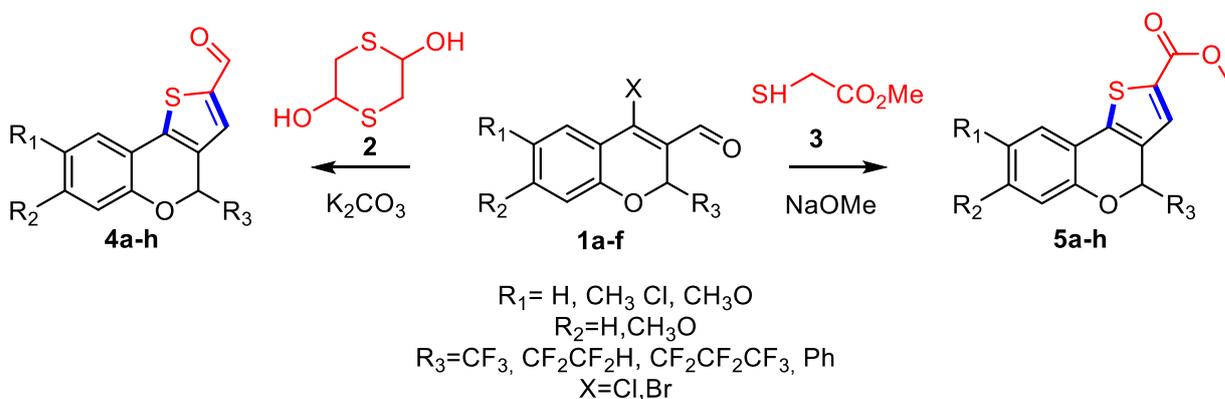
Применение метилового эфира тиогликолевой кислоты и 1,4-дитиан-2,5-диола в синтезе фторалкилсодержащих тиенохроменов

Кочнев И.А., Авхадиева А.И., Завьялова Л.С., Твердохлебов Н.А., Барков А.Ю.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

E-mail: ivankochnev97yandex.ru

Тиофены являются важным элементом многих флуоресцентных и биологически активных соединений. В частности, они находят применение как противовирусные антимикробные и болеутоляющие средства. В последние годы уделяется значительное внимание разработке методов синтеза полициклических тиофен-содержащих гетероциклических ансамблей, которые находят применение в органическом синтезе, материаловедении и медицинской химии,



В данной работе нами осуществлен синтез ряда тиенохроменов **4a-h** и **5a-h** взаимодействием 4-галоген-3-формил хроменов **1a-f** и коммерчески доступных метилмеркаптоацетата или 1,4-дитиан-2,5-диола. Синтез целевых продуктов проводился при комнатной температуре в метаноле в присутствии 2 экв. основания с выходами целевых продуктов **4a-e** и **5a-e** 60–80%.

Гетеробиметаллические комплексы щелочных и щелочноземельных металлов в каталитических реакциях гидроаминирования и миграции двойной связи

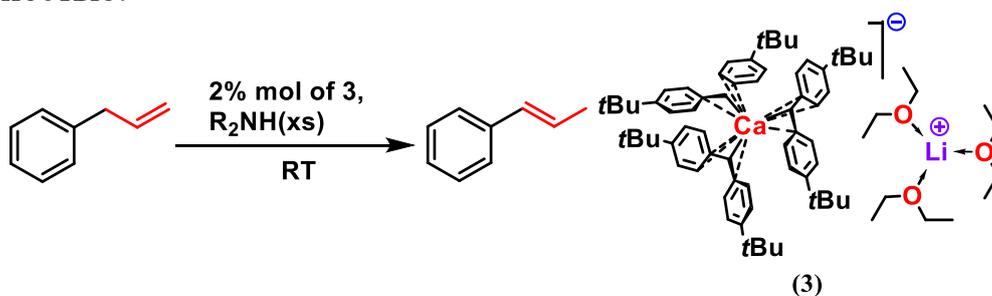
Кошелев И.В.¹, Селихов А.Н.¹, Трифонов А.А.^{1,2}

¹ Институт металлорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН
Нижний Новгород, Россия

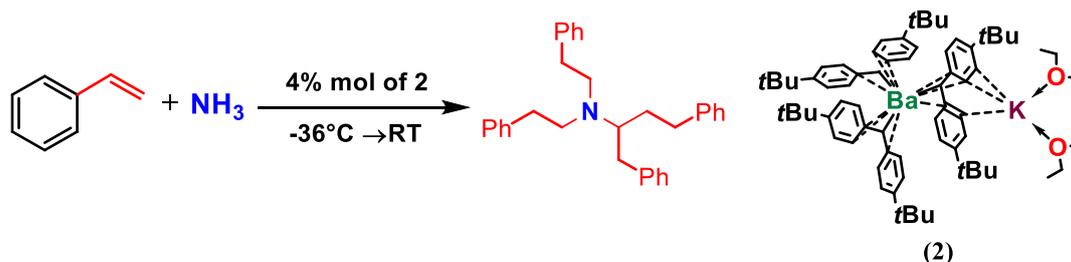
² Институт элементорганических соединений им Н. А. Несмеянова
Москва, Россия

E-mail: kiv.type@yandex.ru

Алкены и амины, а также их функциональные производные являются распространёнными строительными блоками в современном органическом синтезе, в том числе в многостадийном синтезе сложных природных молекул, и кроме того, важнейшим сырьём для химической технологии. Таким образом, разработка методов регио- и стереоселективной изомеризации терминальных олефинов в интернальные, а также создания связи C-N, отвечающих принципам зелёной химии, имеет важное значение, как для тонкого органического синтеза, так и для промышленности. В данной работе нами были синтезированы и структурно охарактеризованы два типа гетеробиметаллических *ate*-комплексов кальция и бария в виде контактной $[(p\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}]_3\text{CaK}$ (**1**), $[(p\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}]_3\text{BaK}(\text{Et}_2\text{O})_2$ (**2**) и сольватноразделённой ионной пары $[(p\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}]_3\text{CaLi}(\text{Et}_2\text{O})_3$ (**3**), Комплексы **1** и **3** проявляют высокую каталитическую активность в миграции двойной связи. Лучшие результаты показывает комплекс **3**, миграция проходит с высокой конверсией и *E*-селективностью.



Комплекс **2** катализирует гидроаминирование-гидроаминоалкилирование стирола с аммиаком в мягких условиях.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №23-73-10148)

Редокс-активный силилен в реакциях циклоприсоединения и окислительного присоединения

Крюченкова А.А., Додонов В.А., Федюшкин И.Л.
 Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
 Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия.
 E-mail: dodonov@iomc.ras.ru

Силилены – чрезвычайно реакционноспособные соединения, проявляющие свойства кислоты и основания Льюиса. Для стабилизации таких соединений в нашей группе используется редокс-активный лиганд dpp-bian (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) за счёт сопряжённой диазадиеновой и нафталиновой π-системы.[1]

В настоящем докладе рассмотрены реакции циклоприсоединения алкинов и дибензилиденацетона, окислительного присоединения хлороформа к комплексу низковалентного кремния и кооперативного dpp-bian лиганда.

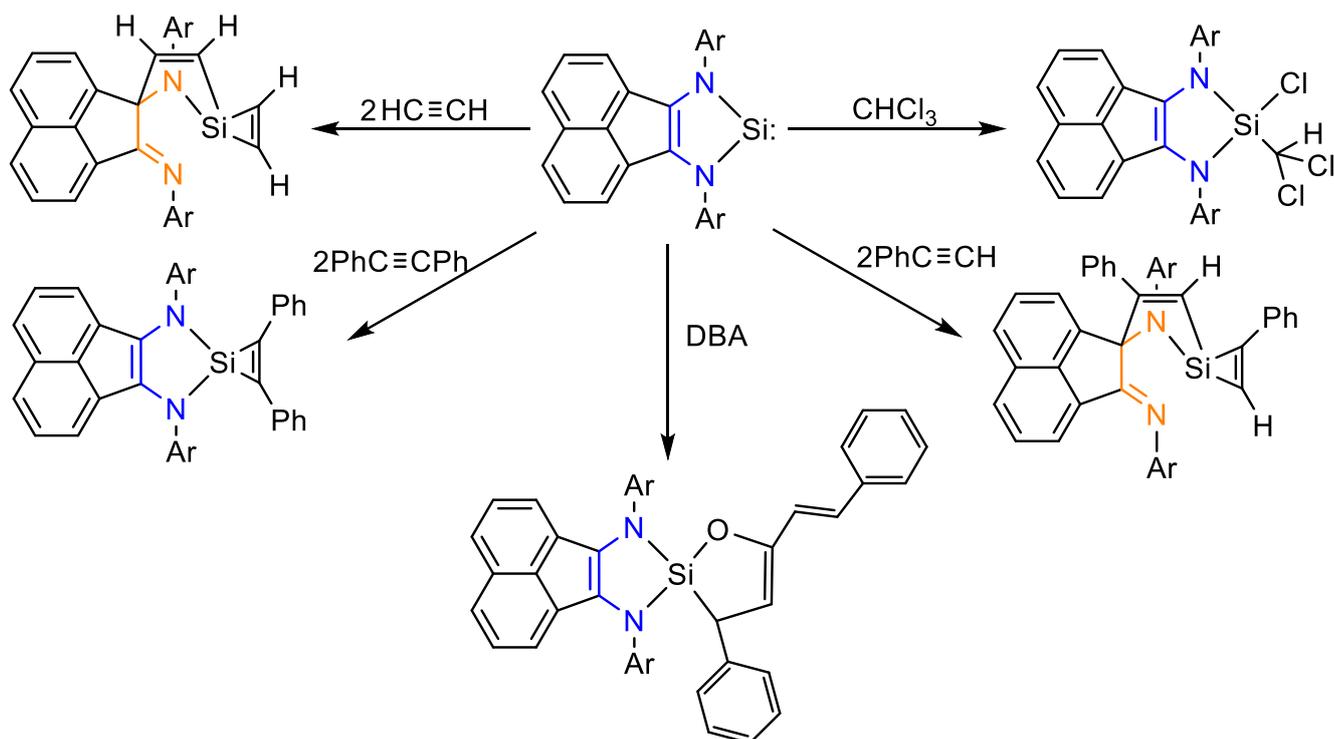


Рисунок 1. Реакция [(dpp-bian)Si] с HC≡CH, PhC≡CH, PhC≡CPh, DBA и CHCl₃

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

Список литературы

[1] Dodonov, V. A.; Kushnerova, O. A.; Rumyantsev, R. V.; Fedushkin, I. L. *Rus. Chem. Bull.*, 2022, T. 71, C. 1760.

Исследование механизма реакции иминиевого катиона с замещенными стиролами как новый метод получения 2-бензилакрилальдегидов

Кудряшова Е.С.¹, Отвагин В.Ф.¹, Федоров А.Ю.¹,

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

E-mail: katyachurkina@mail.ru

Разработан новый метод синтеза α,β -ненасыщенного альдегида из стирола с помощью аминометилирующих агентов и добавок $ZnCl_2/LiCl/H_2O$ (рис.1.):

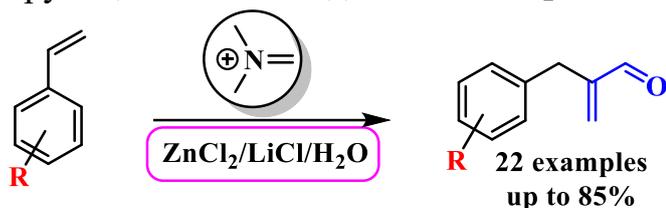


Рис.1.

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

Таблица 1. Реакция на замещенных стиролах.

R	Yield, %	R	Yield, %	R	Yield, %
4-Cl	76	2-OMe	58	4-NO ₂	-
4-Br	70	4-OMe	61	4-NMe ₂	-
4-F	71	4-OBu ^t	33	4-NH ₂	-
2-Me	71	3,4,5-OMe	65	4-NHBoc	-
4-Me	68	4-OBn	60	4-NHFmoc	47
4-Bu ^t	85	4-OH	-	4-NHPiv	19
4-OAc	70	4-OTBDPS	54	4-OAllyl	33

В

целях

установления предполагаемого механизма были проведены реакции с полностью замещенным дейтериями и дизамещенным N,N,N',N' -тетраметилметиленадиамином, а также проведены расчеты методом DFT [1].

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

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в рамках ГЗ при НОЦ "Техноплатформа 2035" (FSWR-2024-002).

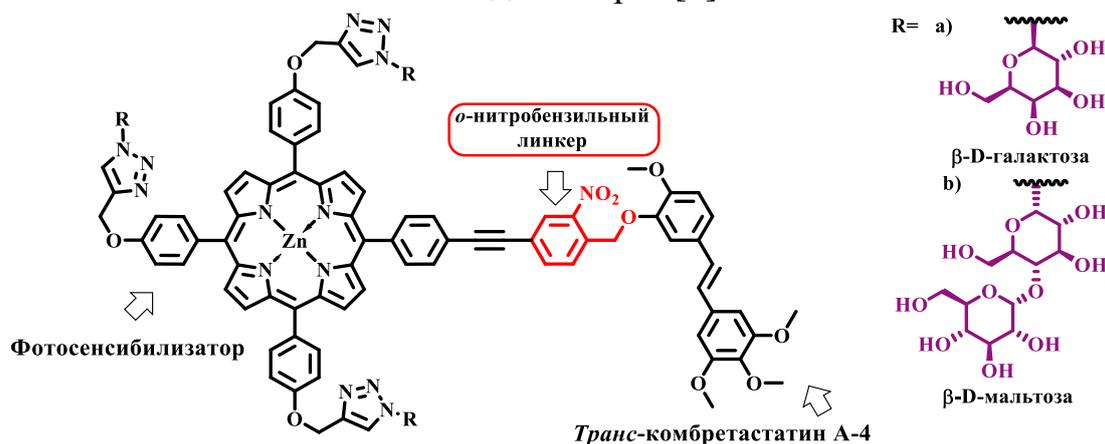
Список литературы

[1] Kudriashova E.S., Yarushina M.A., Gavryushin A.E., Grishin I.D., Malysheva Y.B., Otvagin V.F., Fedorov A.Yu. // *Organic Letters*. 2023. V. 25 (27). P. 4996-5000.

Синтез и исследование свойств фоторасщепляемых противоопухолевых конъюгатов на основе порфиринового фотосенсибилизатора и *транс*-комбретастина А-4

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

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



Для итоговых конъюгатов были зарегистрированы спектры поглощения и флуоресценции, определен квантовый выход синглетного кислорода. Были проведены исследования фотовысвобождения *транс*-комбретастина. Предложенные методики синтеза и полученные конъюгаты могут стать основой для создания комбинированных таргетных препаратов терапевтического назначения.

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

Список литературы

[1] Kuzmina N.S., Otvagin V.F., Maleev A.A., Urazaeva M.A., Nyuchev A.V., Ignatov S.K., Gavryushin A.E., Fedorov A.Y. // Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry. 2022. V. 433. P. 114138.
 [2] Scherer K. M., Bisby R. H., Botchway S. W., Hadfield J. A., Parker A. W. // Journal of Biomedical Optics. 2015. V. 20(5). P. 051004-1 – 051004-6.

Донорно-акцепторные циклопропаны с диалкоксифосфорильной группой в качестве акцептора: синтез и свойства

Кулешов А.В.¹, Андреев И.А.², Ратманова Н.К.², Трушков И.В.^{1,2}

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

²Национальный медицинский исследовательский центр детской гематологии, онкологии и иммунологии имени Дмитрия Рогачева, Москва, Россия

E-mail: andrei.kuleshov.98@gmail.com

Целью настоящей работы стал синтез донорно-акцепторных циклопропанов, содержащих диалкоксифосфорильную группу в качестве одного из акцепторов, и изучение их раскрытия анилинами. Наличие фосфонатной группы в продуктах раскрытия позволяет проводить реакцию Хорнера-Уодсворта-Эммонса, что существенно расширяет возможности постмодификации по сравнению с классическими циклопропан-1,1-дикарбоксилатами.

На первом этапе работы был получен широкий круг α -фосфоакрилатов **2**, которые по реакции Кори-Чайковского превращали в соответствующие циклопропаны **3**. Полученные циклопропаны раскрывали анилинами и превращали в соответствующие пирролидоны **5** по аналогии с превращениями, описанными ранее для циклопропан-1,1-дикарбоксилатов [1]. На последнем этапе проводили реакцию Хорнера-Уодсворта-Эммонса, получая арилидензамещённые пирролидоны **6**. Стоит отметить, что получаемые структуры имеют выраженную биологическую активность и могут применяться в качестве ноотропов и антидепрессантов.

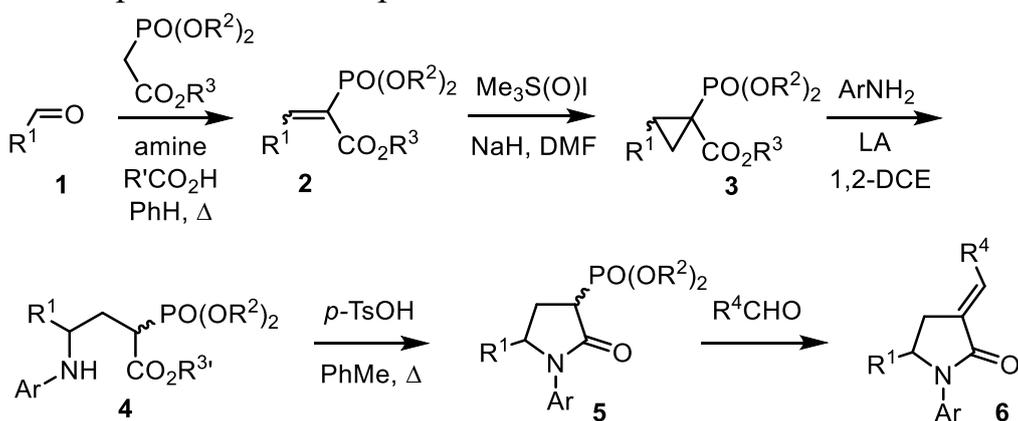


Рис. 1. Общая схема изученных превращений.

Список литературы

[1] Boichenko, M. A.; Plodukhin, A. Yu.; Shorokhov, V. V.; Lebedev, D. S.; Filippova, A. V.; Zhokhov, S. S.; Tarasenko, E. A.; Rybakov, V. B.; Trushkov, I. V.; Ivanova, O. A. // *Molecules* **2022**, 27 (23), 8468.

Реакция нуклеофильного присоединения хиноидных производных ряда пиридо[1,2-А]бензимидазола с N-ацетилцистеином

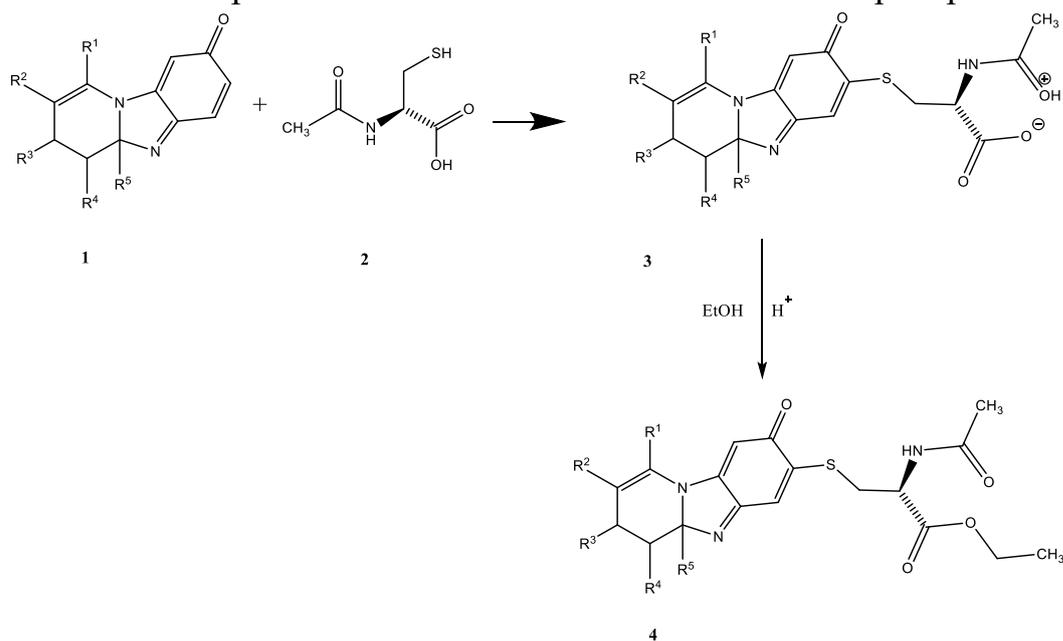
Курбанова Г.А., Слабко О.Ю.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

E-mail: kurbanova.ga@dvfu.ru

Гетероциклические хиноидные соединения представляют как теоретический интерес, связанный с их высокой реакционной способностью, так и практическую ценность, прежде всего, в плане биологической активности. Многие гетероциклические хиноидные структуры входят в состав ряда антибиотиков, проявляют инсектицидные и противоопухолевые свойства [1]. С другой стороны, пиридобензимидазол является своеобразной фармакофорной основой для целого ряда препаратов, проявляющих анальгетические, противовирусные и антибактериальные свойства [2].

Для раскрытия потенциала соединения был выбран путь введения в молекулу аминокислотного фрагмента, производного аминокислоты – N-ацетилцистеина, в первую очередь для увеличения водорастворимости, что является важным требованием к биологически активным препаратам.



a. R¹=R³=Ph, R²=H, R⁴,R⁵=(CH₂)₄; b. R¹=R³=R⁵=Ph, R²=R⁴=H

Рис. 1. Предполагаемая схема реакции взаимодействия хиноидных производных пиридобензимидазола с NAC

Список литературы

- [1] Benedettdoctorovich V., Burgess E. // J. Med. Chem. 1994. V. 37. №. 5. P. 710-712.
 [2] Бегунов Р. С. // Усп. хим.. 2013. Т. 82. №. 1. С. 77-97.

Получение и аминометилирование 9,11-диамино-12-(пиперидин-1-ил)-12*H*-бензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиридин-10-карбонитрила

Курскова А.О.¹, Доценко В.В.², Кривоколыско С.Г.¹

¹Луганский государственный университет имени Владимира Даля, Луганск

²Кубанский государственный университет, Краснодар

E-mail: kursanna120293@gmail.com

Хроменопиридины зарекомендовали себя как биологически важный класс гетероциклических соединений, обладающий обширным фармакологическим потенциалом [1-4].

Так, в ходе реакции β -гидроксиафтаальдегида с димером малонитрила **1** и пиперидином в этаноле был получен 9,11-диамино-12-(пиперидин-1-ил)-12*H*-бензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиридин-10-карбонитрил **2**, который после выделения был использован в реакции аминометилирования. При взаимодействии соединения **2**, с избытком метиламина, а также формальдегидом в этаноле при кратковременном кипячении был получен продукт **3**. В ходе данной реакции происходит замещение пиперидинового фрагмента метиламином и формированием частично гидрированного пиримидинового цикла под действием формальдегида, а также этоксиметилирование аминогруппы с участием растворителя - этанола.

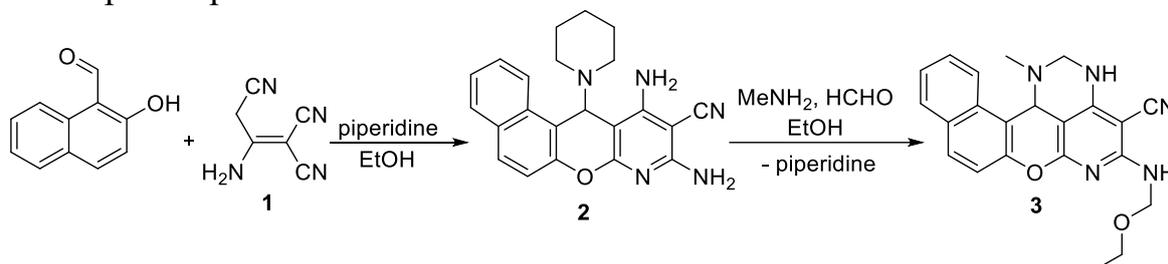


Рис. 1. Получение и аминометилирование 9,11-диамино-12-(пиперидин-1-ил)-12*H*-бензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиридин-10-карбонитрил.

Строение соединения **3** было изучено с использованием методов ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H и ¹³C (DEPTQ), а также ИК-спектрофотометрии и элементного анализа. Кроме этого, структура соединения **3** была однозначно доказана с привлечением метода рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

- [1] Elinson M.N., Vereshchagin A.N., Anisina Y.E. / *Molecular Diversity*. 2020. Vol. 24. № 3. P. 617-626.
- [2] Ryzhkova Y.E., Ryzhkov F.V., Elison M.N. / *ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry*. 2020. Vol. 2020. № 6. P. 193-208.
- [3] Elison M.N., Vereshchagin A.N., Anisina Y.E. / *ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry*. 2019. Vol. 2019. № 2. P. 38-49.
- [4] Elison M.N., Vereshchagin A.N., Anisina Y.E. / *Monatshefte für Chemie*. 2019. Vol. 150. № 6. P. 1073-1078.

СВЧ-синтез комплексов олова (IV) с основаниями Шиффа, содержащими хиноксалиновый фрагмент

Лабуцкая Л.Д.^{1,2}, Крылова И.В.¹, Егоров М.П.¹, Сыроешкин М.А.¹

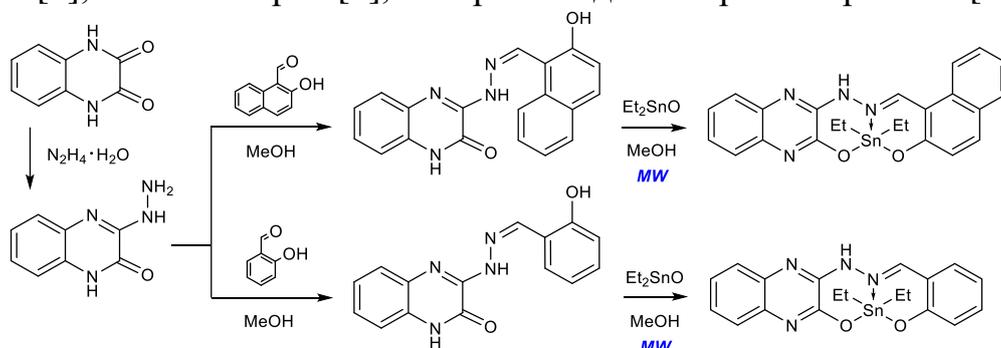
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Первый Московский государственный медицинский университет

им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

E-mail: lilia_07g@mail.ru

Координационная химия производных олова (IV) с редокс-активными лигандами в настоящее время интенсивно развивается, что обусловлено их разнообразными свойствами, обуславливающими перспективы их применения как биологически активных веществ [1-2], флуоресцентных материалов для медицины [3], катализаторов [4], материалов для микроэлектроники [5-6] и пр.



В настоящей работе нами предложен подход к СВЧ-синтезу комплексов олова (IV) с основаниями Шиффа, содержащими хиноксалиновый фрагмент.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 20-73-10234-П).

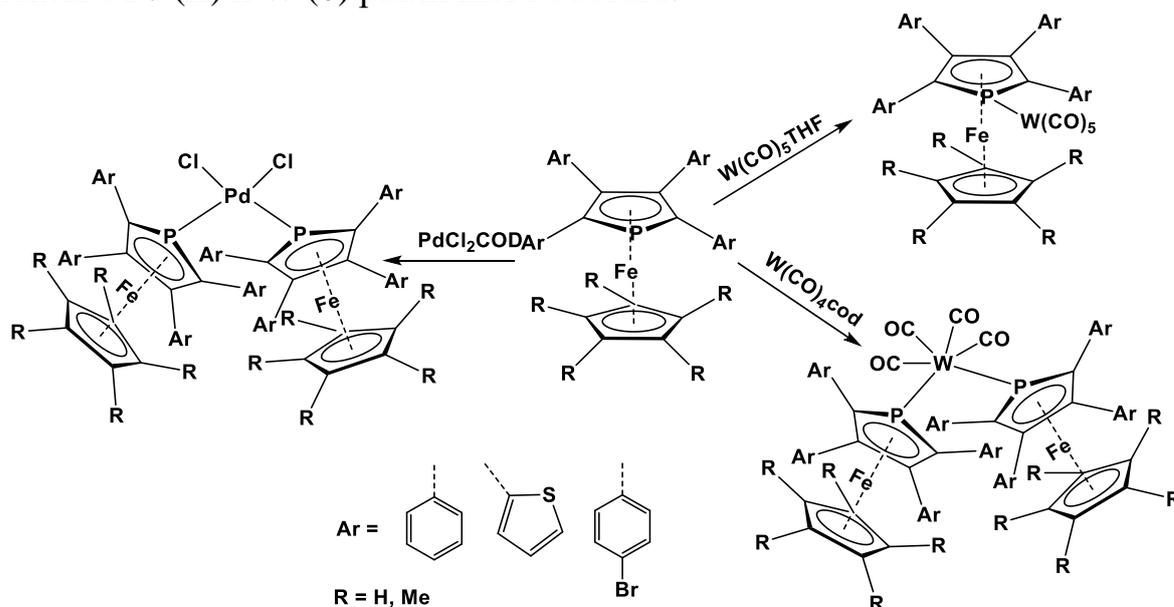
Список литературы

- [1] Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Burmistrova D.A., Voronina Y.K., Pomortseva N.P., Polovinkina M.A., Almyasheva N.R., Zamkova M.A., Berberova N.T., Eremenko I.L. // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 8319.
- [2] Nikitin E., Mironova E., Shpakovsky D., Gracheva Y., Koshelev D., Utochnikova V., Lyssenko K., Oprunenko Y., Yakovlev D., Litvinov R., Seryogina M., Spasov A., Milaeva E. // *Molecules* 2022. V. 27. P. 8359.
- [3] Sahu G., Patra S.A., Pattanayak P.D. // *Chem. Commun.* 2023. V. 59. P. 10188.
- [4] Baul T.S.B., Khatiwara A., Addepalli M.R., Hlychho B., Duthie A., Gildenast H., Englert U., Mahmoud A.G., da Silva M.F.C.G. // *Appl. Organomet. Chem.* 2023. Doi: 10.1002/aoc.7278.
- [5] Krylova I.V., Labutskaya L.D., Markova M.O., Balycheva V.A., Shangin P.G., Akyeva A.Ya., Golovina V.V., Minyaev M.E., Lalov A.V., Pechennikov V.M., Novikov V.T., Egorov M.P., Syroeshkin M.A. // *New J. Chem.* 2023. V. 47. P. 11890-11902.
- [6] Akbulatov A.F., Akyeva A.Y., Shangin P.G., Emelianov N.A., Krylova I.V., Markova M.O., Labutskaya L.D., Mumyatov A.V., Tuzharov E.I., Bunin D.A., Frolova L.A., Egorov M.P., Syroeshkin M.A., Troshin P.A. // *Membranes* 2023. V. 13. P. 439.

Координационные свойства тетраарилзамещенных монофосаферроценов

Лакомкина А.Р.^{1,2}, Загидуллин А.А.²¹Казанский федеральный университет, Казань, Россия²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань, РоссияE-mail: alena.lakomkina.00@mail.ru

Фосаферроцены – уникальные производные ферроценов, в которых один или несколько атомов углерода замещены на атом фосфора [1]. Благодаря наличию неподеленной электронной пары у атома фосфора, фосаферроцены представляют собой платформы для конструирования различных комплексов и кластеров металлов. Новые 2,3,4,5-тетраарил-1-монофосаферроцены были получены из 2,3,4,5-тетраарил-1-монофосафациклопентадиенида щелочного металла и комплекса железа с выходами 24-58% [2]. В ходе исследования координационных свойств монофосаферроценов были получены новые комплексы с Pd (II) и W (0) различного состава.



Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФ (проект № 21-73-10204).

Список литературы

[1] Bezkishko I. A., Zagidullin A. A., Milyukov V. A., Sinyashin O. G. 2014. Russ. Chem. Rev. 2014, 83, 555.

[2] Zagidullin, A. A., Lakomkina, A. R., Khrizanforov, M. N., Fayzullin, R. R., Kholin, K. V., Gerasimova, T. P., Miluykov, V. A. 2023. Molecules. 2023, 28, 2481.

Электрохимический синтез аддуктов 1,3-дикарбонильных и N-гидрокси-соединений

Лапшин Д.А., Крылов И.Б., Терентьев А.О.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Москва, Россия

E-mail: lapshin793@mail.ru

Реакции С-Н функционализации являются крайне эффективным способом создания связи углерод-функциональная группа. При использовании такого подхода необходимая группа вводится в молекулу в одну стадию. Таким образом, увеличивается атомная эффективность синтеза, сокращается число стадий и уменьшается количество отходов.

В последнее десятилетие распространение получили методы С-Н функционализации, основанные на применении органических радикалов для отщепления атома водорода с разрывом связи С-Н. Одним из таких органических радикалов является фталимид-N-оксильный радикал (PINO).

Ранее в нашей лаборатории были разработаны подходы к окислительной С-Н функционализации 1,3-дикарбонильных соединений под действием солей металлов. [1,2] Исследованные методы имеют существенный недостаток – необходимость использования стехиометрических количеств окислителей. Логичным продолжением исследования является поиск электрохимических условий для реакций окислительного С-О сочетания NHPI и 1,3-дикарбонильных соединений, лишенных отмеченного изъяна.

В данной работе была осуществлена реакция окислительного С-О сочетания различных 2-замещенных 1,3-дикарбонильных соединений и NHPI в неразделенной ячейке при постоянном токе. (Рис.1) Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 24-43-00111).

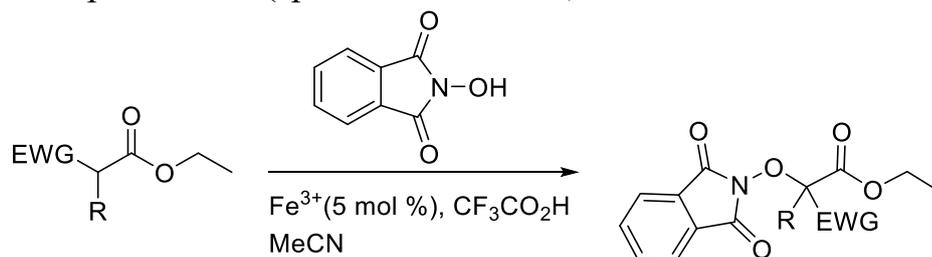


Рис. 1. Схема реакции электрохимического С-О сочетания

Список литературы

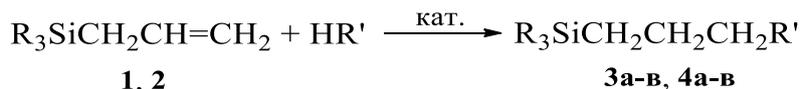
- [1] Krylov I. B. et al. //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2014. – Т. 356. – №. 10. – С. 2266-2280.
[2] Terent'ev A. O. et al. //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2013. – Т. 355. – №. 11-12. – С. 2375-2390.

Гидросилилирование аллилсиланов метилхлоргидридсиланами

Ефименко Д.А., Лахтин В.Г., Шестакова А.К., Сокольская И.Б.,
Филиппов А.М., Шулятьева Т.И., Стороженко П.А.

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений, Москва, Россия,
E-mail: 110@eos.su

Изучены реакции гидросилилирования аллилсиланов (АС) R_3SiAll ($R = Cl, Me$) метилхлоргидридсиланами (ГС) $Me_nCl_{3-n}SiH$ ($n = 0-2$):



1 : $R = Cl$; 2 : $R = Me$;

3а : $R = Cl, R' = SiCl_3$; 3б : $R = Cl, R' = SiMeCl_2$; 3в : $R = Cl, R' = SiMe_2Cl$;

4а : $R = Me, R' = SiCl_3$; 4б : $R = Me, R' = SiMeCl_2$; 4в : $R = Me, R' = SiMe_2Cl$.

Реакции проводили в запаянных ампулах, в присутствии катализатора Карстедта, при 100 °С, мольное соотношение АС : ГС = 1 : 1.2 (табл. 1).

Таблица 1. Гидросилилирование АС метилхлоргидридсиланами.

№№ пп	Исходные реагенты		Продукт реакции	Время реакции, ч	Выход, %
1	1	$HSiCl_3$	3а	2	86.1
2	1	$MeCl_2SiH$	3б	3	79.2
3	1	Me_2ClSiH	3в	3	61.0
4	2	$HSiCl_3$	4а	6	-
5	2	$MeCl_2SiH$	4б	2	76.7
6	2	Me_2ClSiH	4в	2	84.5

Установлено, что изменение реакционной способности для АС в данных реакциях имеет сходный характер, подобный изоструктурным аллилгерманам (АГ) [1] за исключением взаимодействия $AllSiCl_3$ с Me_2ClSiH , что, возможно, объясняется меньшей электроотрицательностью Cl_3Si -группы по сравнению с Cl_3Ge -группой. АС показали большую реакционную способность в данных реакциях, чем изоструктурные АГ (табл. 2).

Таблица 2. Относительная реакционная способность АС и АГ в реакциях с ГС

№№ пп	Конкурирующие аллилсиланы	Гидросилан	Соотношение выходов продуктов гидросилилирования, моль/моль ^{*)}
1	Cl_3SiAll/Cl_3GeAll	$HSiCl_3$	1.82
2	Cl_3SiAll/Cl_3GeAll	$HSiMeCl_2$	1.51
3	Me_3SiAll/Me_3GeAll	$HSiMeCl_2$	1.32
4	Me_3SiAll/Me_3GeAll	$HSiMe_2Cl$	1.25

Список литературы

[1] В.Г.Лахтин, Д.А.Ефименко и др. // Журнал общей химии. 2021. Т. 91. №1. С. 102-109.

Хемо- и диастереоселективная реакция формального С-С внедрение 4-диазоизохинолин-3-онов в С-СНО связь альдегидов

Левашова Е.Ю., Адамчик М.А., Дарьин Д.В.
 Санкт-Петербургский государственный университет,
 Санкт-Петербург, Россия
 E-mail: levashovaekaterinayu@gmail.com

В связи с широким диапазоном фармакологических свойств соединений на основе 1,4-дигидро-3(2*H*)-изохинолонов (1,4-DHIQs) не теряет своей актуальности разработка удобных и эффективных методов синтеза drug-like соединений на основе данного молекулярного скелета. Принимая во внимание многообразие синтетических трансформаций, которые способны претерпевать диазосоединения, в последнее время особое внимание получило исследование 4-диазо-3(2*H*)-изохинолонов как универсальных строительных блоков.

Настоящее исследование посвящено изучению кислотно прототируемого взаимодействия 1,2-дизамещенных 4-диазо-3(2*H*)-изохинолонов с альдегидами. Примечательно, что вместо наиболее благоприятной реакции Роскампа в данном случае наблюдалось протекание более редкой реакции формального С-С внедрения диазореагента в связь С-СНО альдегидов (Рис.1) [1]. Образование гомологизированных альдегидов с четвертичным α -атомом углерода протекало не только хемо-, но и преимущественно диастереоселективно. В результате данного исследования была получена обширная библиотека структурно разнообразных продуктов С-С внедрения, а также были установлены стерические и электронные факторы, влияющие на диастереоселективность реакции и на склонность целевых альдегидов к деформированию. Кроме того, нами была также продемонстрирована возможность трансформации формильной группы в полученных соединениях.

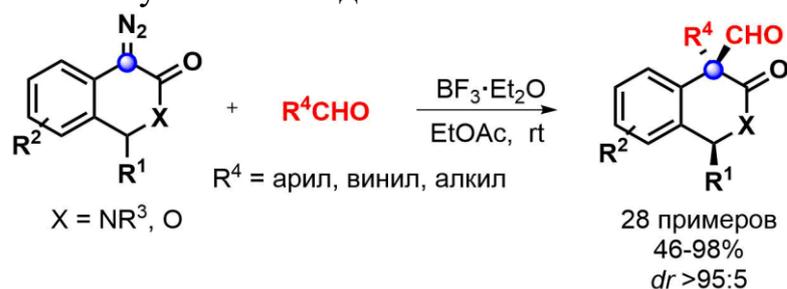


Рис. 1. Внедрение 4-диазоизохинолин-3-онов в С-СНО связь альдегидов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00024) с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

Список литературы

[1] Levashova E., Adamchik M., Kantin G., Dar'in D. // The journal of organic chemistry. 2023. T. 88. С. 11217-11226.

Синтез конъюгатов монотерпеноидов и бензойной кислоты как потенциальных противогрибковых агентов

Липанова С.А., Гроза Н.В.

МИРЭА – Российский технологический университет

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

E-mail: lipanovasofya@yandex.ru

Тимол – природный монотерпеновый фенол, являющийся основным компонентом тимьяна, обладает противомикробными, противовоспалительными и антибактериальными свойствами. Нами был проведен модельный синтез с целью получения конъюгата бензойной кислоты и тимола, основываясь на методе, описанном в статье (Zaman Ashraf, Eur. J. Med. Chem., 98, 2015), с модификациями. Синтез конъюгата проводили в две стадии. На первой стадии смесь тимола, диизопропилэтиламина (DIPEA), безводного дихлорметана (Рис. 1) охлаждали на ледяной бане, к реакционной смеси добавляли хлорацетилхлорид в сухом CH_2Cl_2 , постоянно перемешивая в течение 1 часа, затем перемешивали при комнатной температуре еще 5 часов, получили хлорацетат тимола (Гроза Н.В., Тонкие химические технологии, 17, 3, 2022). На второй стадии смесь хлорацетата тимола, бензойной кислоты, DIPEA, йодида калия в диметилформамиде (Рис. 1) перемешивали в течение ночи при комнатной температуре, затем реакционную смесь выливали в мелко измельченный лед при перемешивании и экстрагировали этилацетатом. Экстрагированный сырой продукт очищали колоночной хроматографией (элюент ПЭ/ЭА) с получением 2-(5-Метил-2-(пропан-2-ил)фенокси)-2-оксоэтилбензоата. Общий выход составил 21%. Мы использовали DIPEA вместо триэтиламина (описанного в литературных методиках), и установили, что с ним подобные реакции проходят с большей скоростью и хорошим выходом.

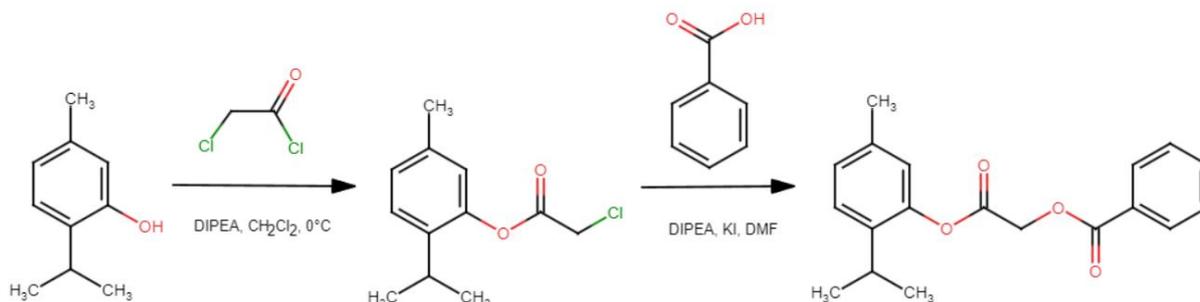


Рис. 1. Схема синтеза

Структуры полученных соединений были подтверждены данными ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров. Для целевого конъюгата в спектре ^1H мультиплетный сигнал протона изопротильной $-\text{CH}$ группы обнаружен при 3,05 м.д., сигнал протонов ацетильной $-\text{CH}_2$ группы был обнаружен при 5,15 м.д. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № F5FZ-2003-0004).

Синтез новых монозамещенных фосфондиамидов с возможной биологической активностью

Лобова А.М.¹, Егорова А.В.^{1,2}, Егоров Д.М.¹

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

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

E-mail: diekerze54@gmail.com

Пятичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами, являются хорошо зарекомендовавшими соединениями с широким спектром биологических свойств. В данной работе представлен новый селективный синтез ряда ранее не описанных монозамещенных (*E*)-(2-хлоро-2-фенилвинил)(диамин)фосфин оксидов (**1-3**), на базе реакции дихлорангидрида хлорэтенилфосфоновой кислоты (ДХА) [1]. Было установлено, что взаимодействие ДХА с вторичными алифатическими аминами протекало селективно в условиях реакции Тодда-Атертона при пониженной температуре с использованием системы CCl₄/Et₃N (табл. 1):

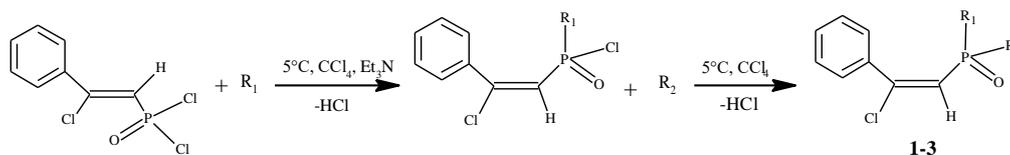


Схема 1 – Схема синтеза монозамещенных (*E*)-(2-хлоро-2-фенилвинил)(диамин)фосфин оксидов

Таблица 1. Тип заместителя, характеристический сигнал ³¹P и данные PassOnline продуктов

№	R ₁	R ₂	³¹ P, м.д.	Тип активности	Pa
1			18,95	1) Противоопухолевая 2) Лечение фобических расстройств	1) 0,881 2) 0,659
2			18,88	1) Противоопухолевая 2) Противоопухолевая (НХЛ)	1) 0,870 2) 0,728
3			18,95	1) Противоопухолевая 2) Противоопухолевая (НХЛ)	1) 0,808 2) 0,797

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России №122041100086-5.

Список литературы

[1] Egorova A.V., Egorov D.M., Sonin N.O., Kolesnikov I. E., Pankin D. V., Manshina A. A., Baichurin R. I. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. P. 2191–2196.

Модификация архитектуры рутениевых катализаторов типа Ховейды-Граббса: сочетание эффективности и устойчивости в реакции метатезиса олефинов

Логвиненко Н.А., Волчков Н.С., Антонова А.С., Васильев К.А.,
Зубков Ф.И.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: n.a.log291003@gmail.com

Образование углерод-углеродной связи имеет фундаментальное значение в области синтетической химии. Открытие катализируемой реакции метатезиса олефинов позволило упростить синтез фармацевтических препаратов и проложить путь к получению новых материалов из неостребованных побочных продуктов нефтепереработки [1].

Рутениевые бензилиденные комплексы зарекомендовали себя как эффективные катализаторы различных типов реакций метатезиса олефинов. Ранее нашей исследовательской группой был продемонстрирован высокий потенциал расширения хелатного цикла с пяти- до шестичленного [2]. Настоящее исследование направлено на синтез и изучение каталитических свойств катализаторов типа Ховейды-Граббса, содержащих тридентатный бензилиденный лиганд (схема 1).

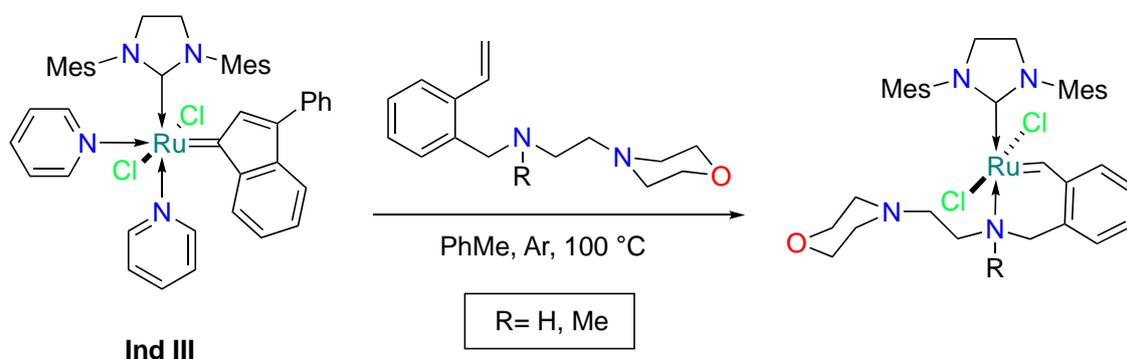


Схема 1. Способ получения нового семейства рутениевых катализаторов для реакции метатезиса олефинов из коммерчески доступного прекурсорного комплекса **Ind III**.

Было обнаружено, что описываемые катализаторы проявляют каталитическую активность при повышенных температурах, в том числе, в растворах спиртов (подобные условия являются неподходящими для катализа большинством известных комплексов этого типа). Сочетание повышенной стабильности и эффективности позволяет расширить границы применимости новых комплексов в различных промышленных процессах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-23-00490)

Список литературы

- [1] Grela K. // Wiley, 2014.
[2] Kumandin P.A. и др. I // Organometallics. 2020. Т. 39, № 24. С. 4599–4607.

Новые горизонты применения оксида титана как фотокатализатора в органическом синтезе

Лопатьева Е.Р.¹, Крылов И.Б.¹, Терентьев А.О.¹

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

E-mail: elena.lopatyeva@gmail.com

Применение гетерогенного фотокатализа в органическом синтезе является одним из актуальных направлений развития современной зелёной химии. Одним из наиболее распространенных гетерогенных фотокатализаторов является оксид титана. TiO_2 широко используется как УФ-активный фотокатализатор для фотодеградации органических загрязнителей, фотодезинфекции, фоторазложения воды и генерации H_2 . В то же время примеры его применения для органического синтеза остаются единичными из-за низкой эффективности, селективности и низкой активности в видимом свете.

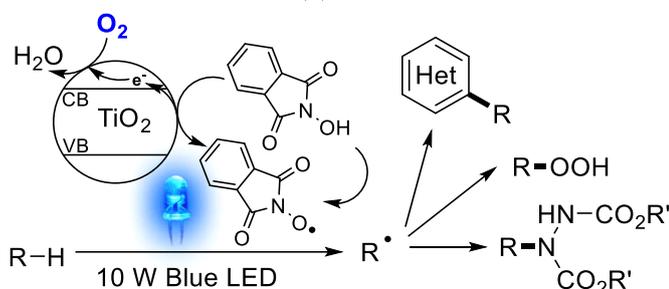


Рис. 1. Круг реакций, осуществимых при фотокатализе NHPI/TiO₂.

Для решения этих проблем нами было предложено использовать в качестве добавки N-гидроксифталимид (NHPI), который играет одновременно роль фотосенсибилизатора и органокатализатора. Нами было обнаружено, что под действием видимого света на поверхности оксида титана из NHPI генерируется фталимид-N-оксильный радикал, который выступает в роли гомогенного органокатализатора. Появление органокаталитического процесса в растворе значительно увеличивает эффективность процессов, а переход к видимому свету открывает возможность к использованию обычного стеклянного лабораторного оборудования и доступных источников излучения. В разработанной системе возможно проводить широкий круг превращений – от аэробного окисления до реакции Минниси.

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

Список литературы

- [1] Krylov, I. B., Lopat'eva, E. R., Subbotina, I. R., Nikishin, G. I., Yu, B., Terent'ev, A. O. // Chinese J. Catal., 2021, T. 42, C. 1700.
 [2] Lopat'eva, E. R., Krylov, I. B., Segida, O. O., Merkulova, V. M., Ilvovaisky, A. I., Terent'ev, A. O. // Molecules, 2023, T. 28, C. 934.

***P**-хиральный бициклоамидофосфит, как лиганд-предшественник для палладиевых каталитических систем**

Луканьков А.И., Власкина Ю.С., Рудь Е.С.

Рязанский государственный университет имени С.А.Есенина,

Рязань, Россия

E-mail: alukankov@mail.ru

Реакция *P**-хирального бициклоамидофосфита **1** с $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}_2]$ (молярное соотношение L/Pd = 2/1) во влажном CD_2Cl_2 *in situ* приводит к образованию смешаннолигандного комплекса **2**. При этом происходит автокаталитический гидролиз одного из двух координированных лигандов и его депротонирование. В свою очередь, аллильный лиганд протонируется с образованием молекулы пропена. Так же комплекс **2** можно получить реакцией соединения **1** с $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}_2]$ (молярное соотношение L/Pd = 1/1) и дальнейшим присоединением диалкилфосфита **4** к промежуточному комплексу **3** (схема 1).

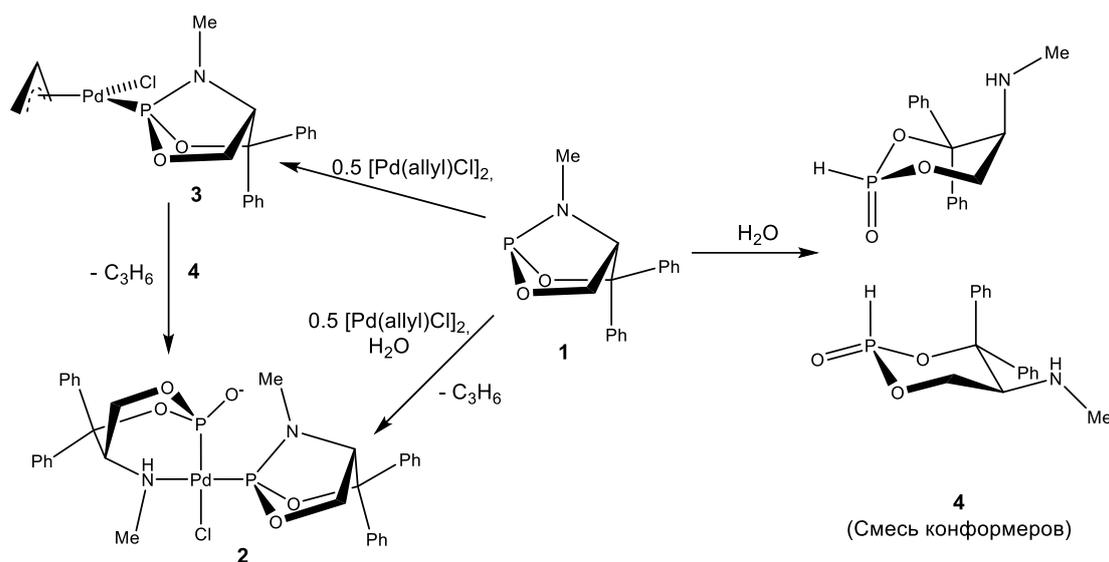


Схема 1

Бициклоамидофосфит **1**, в качестве лиганда-предшественника, обеспечивает до 68% *ee* в Pd катализируемых реакциях асимметрического аллильного замещения (схема 2).

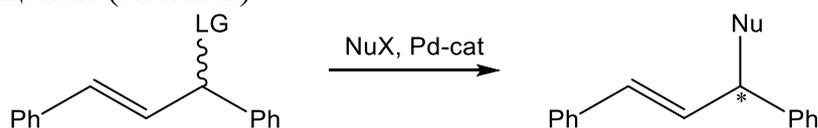


Схема 2

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-01172).

Метод стабилизации катализатора оксида меди (I) в процессе жидкофазной дегидратации глицерина в ацетол

Лунина Д.М., Злобин С.Ю., Шульпина А.Д., Нечаева Е.А., Есипович А.Л.
 Дзержинский политехнический институт (филиал) НГТУ им. Р.Е. Алексеева,
 Дзержинск, Россия
 E-mail: dariami.lun@mail.ru

Ацетол (АЦ) — продукт, получаемый из биоглицерина, являющийся отходом биодизельной промышленности. Будучи малоизвестным в России, зарубежом он охватывает множество сфер применения. Исследования [1] показали, что реакция дегидратации глицерина (ГЛ) в АЦ эффективней протекает в присутствии гетерогенных медьсодержащих катализаторов, а именно Cu_2O в периодическом или непрерывном режиме работы. Однако в непрерывном режиме уже после первого цикла использования катализатора наблюдалась тенденция к снижению его активности: за семь циклов селективность образования АЦ снизилась с 46 % до 2 %. Это связано с изменением фазового состава катализатора за счёт спекания (рис. 1).

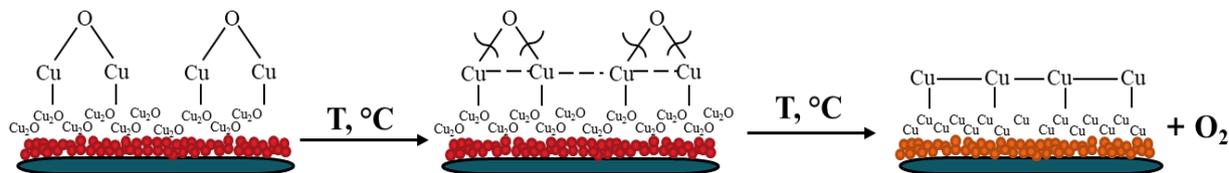


Рис. 1. Предлагаемый механизм спекания катализатора Cu_2O

Медные центры катализируют реакцию дегидратации ГЛ с выделением H_2 , восстанавливающего активные оксидные участки катализатора (рис. 2).

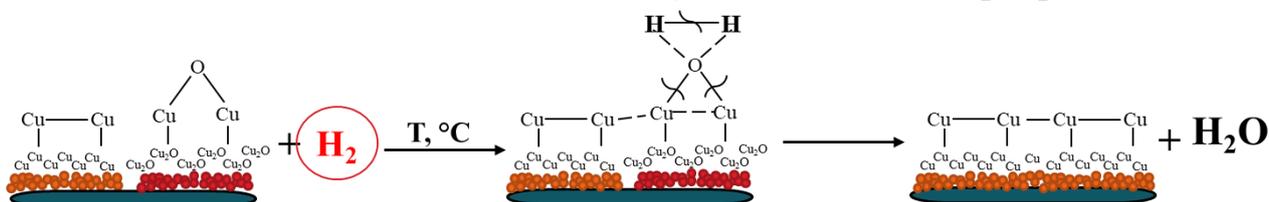


Рис. 2. Механизм восстановления Cu_2O внутриреакционным водородом

Для нивелирования побочных превращений и стабилизации катализатора предложено барботирование N_2 (табл. 1), что увеличило показатели реакции.

Таблица 1. Результаты стабилизации катализатора в непрерывном режиме

Катализатор	Среда	Конверсия ГЛ, %	Селективность образования, %					Выход АЦ, %
			АЦ	ПГ	ПА	АК	АС	
Cu_2O	—	81,4	44,8	4,4	2,9	0,4	1,1	37,7
	N_2 , 150 см ³ /мин	87,0	54,6	1,0	1,1	0,1	0,3	47,5

Обозначения: ПГ — 1,2-пропиленгликоль, ПА — пирувальдегид, АК — акролеин, АС — аллиловый спирт. Условия: установка реактивной дистилляции, 100 г 99.3 % (масс.) ГЛ, кат/ГЛ = 5 % (масс.), $N_{\text{усп}} \approx 8.0 \text{ г}_{\text{ГЛ}}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$, $N = 800 \text{ об/мин}$, $P_{\text{вак}} = 0,03 \text{ кгс/см}^2$, $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 6 \text{ ч}$.

Список литературы

[1] Лунина Д.М., Злобин С.Ю., Ермолаев А.Д., Гущина М.А. и др. // Будущее технической науки: сборник материалов XXII Всероссийской молодёжной научно-технической конференции. Нижний Новгород: НГТУ. 2023. С. 798–799.

Синтез комплексов алюминия на основе тридентатных лигандов SNS и ONO типа и исследование их каталитической активности в реакциях ROP

Лыков А.В.¹, Серова В.А.²

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

² *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
E-mail: artem.lykov@chemistry.msu.ru*

В последнее время активно исследуются реакции полимеризации циклических сложных эфиров. Синтезированные в ходе этого процесса полимеры являются биоразлагаемыми и уже сейчас активно применяются в медицине, в производстве экологически чистых упаковок и т.д. Получают данные материалы с помощью полимеризации с раскрытием цикла (ring opening polymerization - ROP).

Важную роль в исследовании ROP играет класс соединений непереходных элементов – комплексы алюминия. Лиганды для таких комплексов, чаще всего, содержат гетероатомы, которые способны стабилизировать атом металла. Наиболее изучены подобные соединения в случае производных на основе азота и кислорода, их более тяжелые аналоги, в том числе и производные серы, изучены гораздо меньше.

Решающее влияние на активность комплексов в ROP, а, следовательно, и на свойства получаемых полимеров, оказывает структура лигандов. Увеличение стерических затруднений обычно приводит к фиксации мономерной формы комплекса, которая проявляет более высокую активность из-за большей доступности каталитического центра для контакта с органическим мономером. Избыточная стерическая нагруженность лиганда, наоборот, может вести к понижению активности комплекса в ROP. Поэтому актуальным становится изучение влияния строения лиганда на активность комплекса и геометрию его координационного полиэдра.

Целью данной работы является получение алюминиевых комплексов на основе лигандов SNS- и ONO- типов с дальнейшим исследованием их каталитической активности в ROP циклических сложных эфиров.

Нами был проведен синтез комплексов алюминия на основе лигандов ONO и SNS типа с варьированием заместителей в ароматическом кольце. Полученные комплексы были охарактеризованы методами ЯМР ¹H и ¹³C, некоторые удалось охарактеризовать методом РСА. Также была изучена стабильность полученных комплексов.

Каталитическая активность комплексов была исследована в реакциях полимеризации с раскрытием цикла ε-капролактона, L-лактида, гас-лактида, а также в реакции сополимеризации данных мономеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00391).

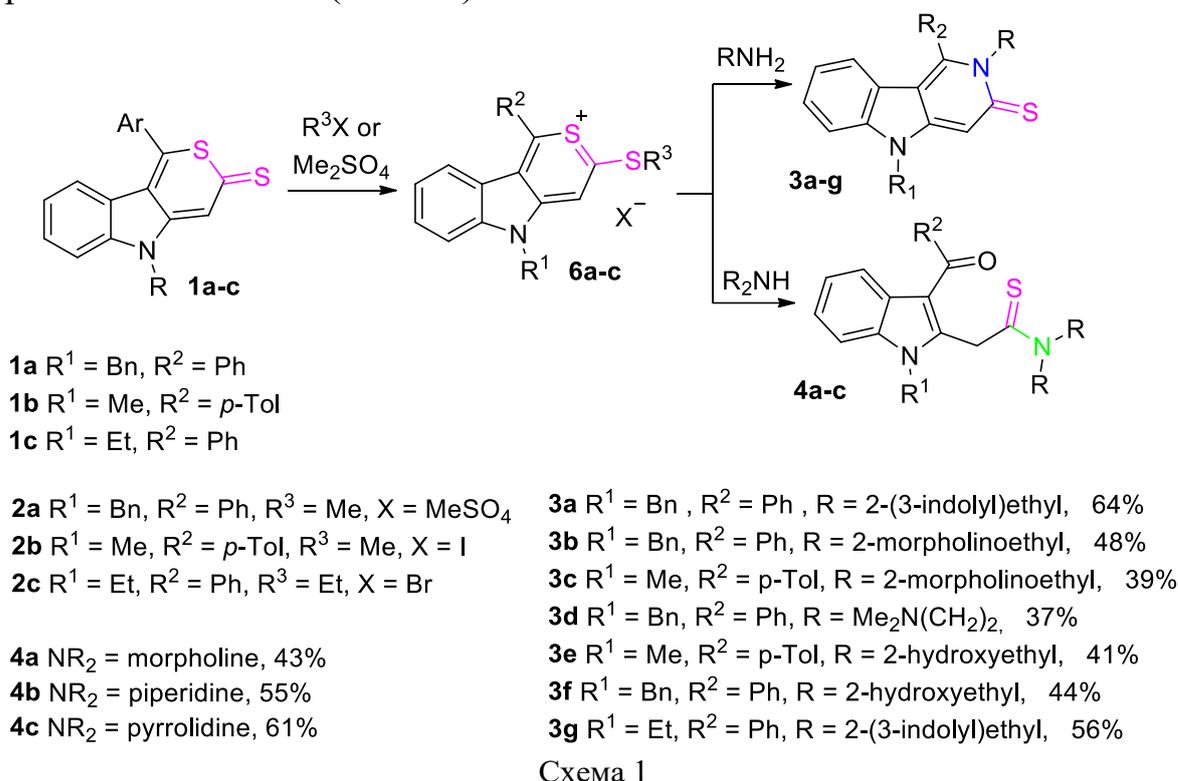
Взаимодействие солей тиопиран[4,3-*b*]индол-2-ия с аминами: новый способ получения γ -карболинов с тиоксо-группой

Лысенко Е.А., Крачковская А.В., Суздаев К.Ф.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: Lysenkokatia@yandex.ru

Ранее нами был разработан метод синтеза новой гетероциклической системы тиопирано[4,3-*b*]индол-3(5*H*)-тиона **1a-c** [1]. При проведении реакций алкилирования соединений **1a-c** были получены соответствующие тиопирилиевые соли **2a-c** (схема 1).



С целью изучения свойств солей **2a-c** были проведены реакции с первичными и вторичными алифатическими аминами. Взаимодействию первичных аминов с солями тиопирилия **2a-c** приводит к образованию γ -карболинов **3a-g** (схема 1). Структура соединения **3c** доказана методом РСА. Взаимодействие соли **2c** со вторичными аминами приводит к образованию открытоцепных продуктов **4a-c**, строение которых доказано методами ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии (схема 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00362).

Список литературы

[1] Suzdalev K.F., Vyalyh J.V., Tkachev V.V., Lysenko E.A., Burov O.N., Lisovin A.V., Kletskii M.E., Kurbatov S.V. // J. Org. Chem. 2021. Т. 86. С. 11698–11707.

Синтез гидрированных производных порфиринов типа *транс*-АВАВ для целей фотодинамической терапии

Маликова В.А., Прокопова Н.В., Вяльба Ф.Ю., Жданова К.А., Брагина Н.А.
 МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
 E-mail: malikowa.vik@yandex.ru

Порфирины и их гидрированные производные нашли широкое применение в фотодинамической терапии (ФДТ). Хлорины и бактериохлорины обладают интенсивной полосой поглощения в «фототерапевтическом окне» – диапазоне спектров от 650 до 850 нм, где фотоны света проявляют максимальную глубину проникновения через ткани, и их энергии достаточно для генерации синглетного кислорода. Некоторые фотосенсибилизаторы, принадлежащие к классам хлоринов и бактериохлоринов, уже получили медицинское одобрение и используются в ФДТ рака или проходят клинические испытания [1].

Данная работа посвящена разработке удобных способов получения гидрированных производных синтетических порфиринов. Нами были оптимизированы условия синтеза по методу Уитлока [2], и получены с выходами 55-60% синтетические хлорин (соединение **1**) и бактериохлорин (соединение **2**) типа *транс*-АВАВ (рис. 1), содержащие активные функциональные аминогруппы. Эти соединения были охарактеризованы методами ЯМР- и УФ-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. По данным электронных спектров хлорин **1** имеет характерную полосу поглощения в дальней области видимого света с максимумом 652 нм, а бактериохлорин **2** в ближней ИК области с максимумом 738 нм (рис. 1). Планируется дальнейшая химическая модификация данных соединений и исследование их биологических свойств.

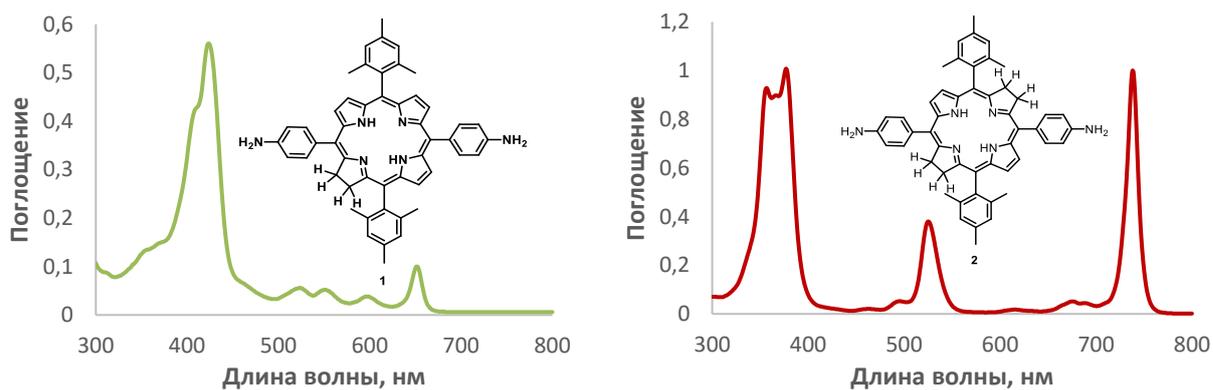


Рис. 3. Электронные спектры поглощения соединений **1** и **2**

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10176).

Список литературы

- [1] Pucelik B., Sułek A., Dąbrowski J. M. //Coordination Chemistry Reviews.2020. – Т. 416.С. 213340.
 [2] Whitlock Jr H. W. et al. //Journal of the American Chemical Society. 1969. Т. 91. №. 26. С. 7485-7489.

Реакция Вильсмейера-Хаака в синтезе 2-(бензоимидазол-2-ил)индол-3-карбальдегидов

Мамедова С.В.,¹ Гаврилова Е.Л.,¹ Мамедова В.Л.²

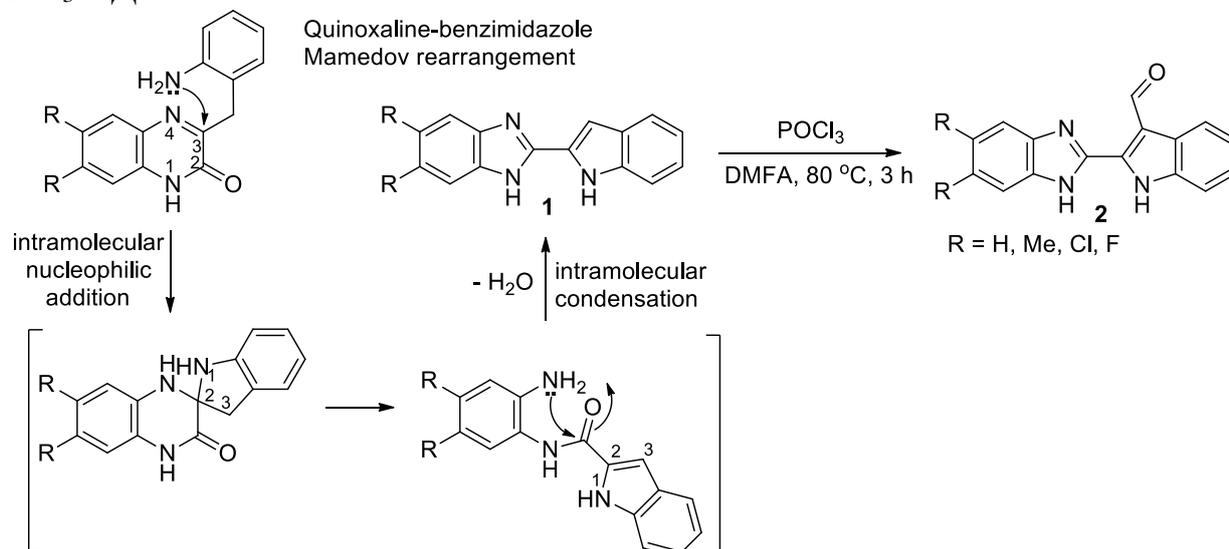
¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова ФИЦ Казанский научный центр Российской академии наук, Казань, Россия,

E-mail: sevil-o@mail.ru

Бензимидазолилиндолные производные представляют интерес для медицинской науки хотя бы в связи с тем фактом, что и индольная, и бензимидазольная кольцевые системы занимают почётные 13 и 21 места соответственно из более чем 350 по частоте, с которой они встречаются в лекарственных препаратах, зарегистрированных в Оранжевой книге американского управления по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов (Food and Drug Administration, FDA) [1]. В связи с этим функционализация этих систем с целью увеличения их разнообразия для дальнейшего поиска среди них соединений с лечебными свойствами является востребованной и актуальной.

2-(Индол-2-ил)бензимидазолы **1** получены хиноксалино-бензимидазольной перегруппировкой Мамедова [2] и далее превращены в 2-(бензоимидазол-2-ил)индол-3-карбальдегиды **2** в условиях реакции Вильсмейера-Хаака действием POCl_3 в ДМФА.



Список литературы

[1] Taylor R.D., MacCoss M., Lawson A.D.G. // J. Med. Chem. 2014. V. 57. P. 5845-5859.

[2] Hassner A., Namboothiri I // Organic synthesis based on name reactions. Elsevier, 2012. 3th ed. P 299.

Сравнение реакционной способности галогенидов *N*-ацетилнераминовой кислоты и ее дезаминированного аналога – 2-кето-3-дезоксиноновой кислоты в реакциях с MeOH и *i*-PrOH без промотора

Мамирова З.З.¹, Зинин А.И.¹, Чинарев А.А.², Кононов Л.О.¹

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

²Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия

E-mail: zarina_96@list.ru

В ходе данной работы было проведено сравнение реакционной способности сиалилгалогенидов **1–4** в реакциях с метанолом и 2-пропанолом без промотора. Мы проверили три случая: когда спирты использовались как растворители, и когда они были в смеси с ацетонитрилом или дихлорметаном в соотношении 1:1 (схема 1).

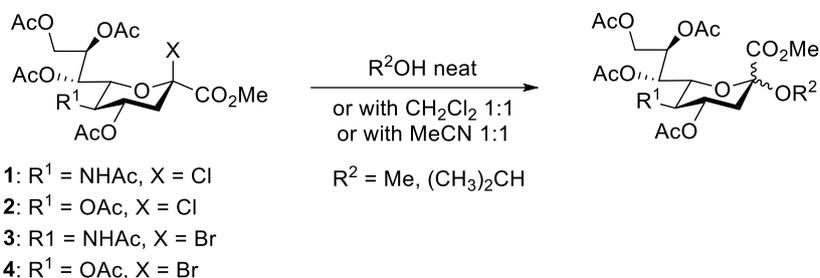


Схема 1. Реакции сиалилгалогенидов со спиртами

В результате этих реакций было выявлено, что сиалилхлорид KDN **2** оказался менее реакционноспособным, чем его аналог **1**, т.к. за 60 мин реакции с метанолом **1** полностью прореагировал, тогда как **2** остался в количестве 7 мольн. %. Соотношение α:β метилгликозидов равно 28.7:1 для **1** и 27.3:1 для **2**. В смесях метанол–дихлорметан и метанол–ацетонитрил производное KDN **2** повело себя почти одинаково и после часа реакции две трети данного сиалил-донора осталось непрореагировавшим, тогда как сиалилхлорид **1** в смеси метанол–дихлорметан конвертировался в продукты на 96%, а в смеси метанол–ацетонитрил – на 100%.

В реакциях сиалилбромидов **3** и **4** с метанолом за 15 мин во всех случаях достигается полная конверсия. При этом с чистым метанолом **3** дает соотношение α:β равное 9.0:1, а производное KDN **4** – 18.2:1. В смесях с дихлорметаном и ацетонитрилом стереоселективность **3** снижается и достигает 8.7:1 и 4.6:1 α:β соответственно. Для **4** эти значения равны 9.2:1 в смеси метанол–дихлорметан и 5.7:1 в смеси метанол–ацетонитрил. В случае реакций **3** и **4** с 2-пропанолом конверсии колеблются от 86 до 100%. При этом значение α:β у **3** равны 2.0 ± 0.2, а в случае **4** эти цифры равны 3.9:1 в чистом 2-изопропанол, 2.3:1 в смеси метанол–дихлорметан и 2.0:1 в смеси метанол–ацетонитрил.

Комплексы металлов на основе N,N,O,O- и N,O,O-типов тетра и тридентатных лигандов. Синтез, строение, полимеризационная активность

Манкаев Б.Н.^{1,2}, Карлов С.С.^{1,2}

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

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
E-mail: mankaev@org.chem.msu.ru

Комплексы металлов и металлоидов, содержащих различные по структуре органические лиганды, связанные с атомом металла(металлоида) ковалентными и/или координационными связями, нашли широкое применение в синтетической органической химии, химической технологии, фармацевтике. Одним из важнейших направлений исследований координационных соединений является их применение в металлокомплексном катализе.

Каталитические свойства комплексов в первую очередь определяются природой металла. Тонкую настройку стереоэлектронных свойств комплексов осуществляют за счет использования лигандов различных типов. Дентатность, набор ковалентно и координационно связанных групп, топология, наличие солубилизирующих групп, стерическая нагрузка лиганда определяют возможность эффективного использования комплексов в катализе. Поэтому продолжает оставаться актуальным синтез металлокомплексов с новыми типами лигандов или с модифицированными лигандами известных типов.

В данной работе рассмотрен синтез на основе дианионных три- и тетрадентатных лигандов новых комплексов алюминия, галлия и низковалентных производных германия и олова, стабилизированных внутримолекулярным взаимодействием азот–элемент, установлена корреляция «структура комплекса» : «полезное свойство» и изучена каталитическая активность полученных соединений в полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00391).

Новые 5-амино-4,7-дигидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрилы с фунгицидной активностью

Маркасов Г.В., Аристархова Д.В., Цаплин Г.В., Попков С.В.
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
 Москва, Россия
 E-mail: Markasov.gleb2013@yandex.ru

Соединения, включающие в себя 1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидиновый фрагмент находят применение в агрохимии в качестве гербицидных препаратов. [1] В свою очередь производные 1,2,4-триазола представляют интерес благодаря их высокой и системной фунгицидной активности. [2] Разработка новых азольных соединений с комбинированным механизмом действия позволит расширить класс фунгицидов для борьбы с устойчивостью грибков к популярным препаратам, а также создать и внедрить новые противогрибковые препараты.

Мы предложили метод синтеза новых соединений на основе 1,2,4-триазола с противогрибковой активностью. Метил 2-(1,2,4-триазол-1-ил)ацетат в водили в реакцию с аминокуанидином при кипячении в течение 10 ч, что привело к образованию 5-((1H-1,2,4-триазол-1-ил)метил)-4H-1,2,4-триазол-3-амин, который выделяли с помощью хроматографии. Затем его подвергли реакции аннелированию замещенными малонитрилами при кипячении с добавлением основания. В результате были получены целевые дигидропиримидины. Выходы продуктов реакции составляют от 37% до 51%. (Рисунок 1).

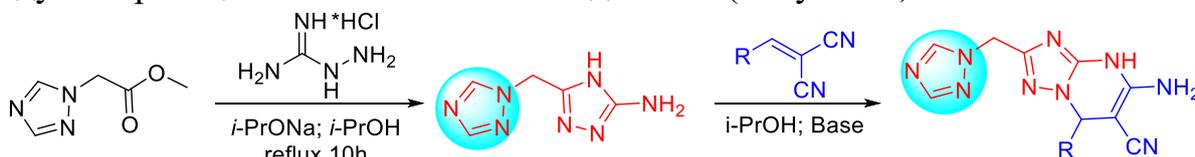


Рисунок 1. Получение 2-((1,2,4-триазол-1-ил)метил)-7-амино-5-замещенных-3,5-дигидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрилов

Синтезированные нами 2-((1,2,4-триазол-1-ил)метил)-7-амино-5-замещенные-3,5-дигидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрилы были испытаны на противогрибковую активность *in vitro* с использованием стандартного метода [2] на шести фитопатогенных грибах: *Venturia inaequalis*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium moniliforme*, *Bipolaris sorokiniana*, *Sclerotinia sclerotiorum*. Полученные соединения более эффективно подавляют развитие фитопатогенов, чем эталон триадимефон.

Список литературы

- [1] Патент США №4910306 (1990) Lennon H McKendry и др.
 [2] Цаплин Г.В., Золотухина А.С. // Известия Академии наук. Сер. хим. 2023. Т. 72. С. 2125-2132.

Новые конъюгаты для комбинированной фотодинамической терапии на основе природных хлоринов и антрациклиновых антибиотиков

Медведев Д.Ю., Островерхов П.В., Кирин Н.С., Грин М.А.
 Институт тонких химических технологий, МИРЭА – Российский
 технологический университет, Москва, Россия
 E-mail: dy.medvedev@mail.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) представляет собой малоинвазивный метод лечения солидных злокачественных новообразований, в основе которого лежит генерация активных форм кислорода фотосенсибилизаторами (ФС) в результате лазерного возбуждения последних, однако, классический подход имеет серьезные ограничения, поэтому интенсивно ведутся разработки в области комбинирования ФДТ и химиотерапии.

Большинство ФС, применяемых как в клинической, так и в экспериментальной практиках, имеют тетрапиррольную структуру (порфирины, хлорины и бактериохлорины), поскольку они весьма доступные, характеризуются высокими значениями квантового выхода генерации синглетного кислорода, обладают незначительной темновой токсичностью и имеют оптимальный максимум абсорбции излучения ($\lambda = 600-800$ нм) [1].

Из большого спектра химиотерапевтических препаратов лидирующие позиции занимают противоопухолевые антибиотики антрациклинового ряда, однако, они имеют весьма низкую селективность, которая обуславливает проявление кардио-, нефро- и гепатотоксичности [2].

В данной работе для повышения селективности комбинированной ФДТ реализована стратегия создания конъюгатов ФС и химиотерапевтических препаратов, связанных молекулами-линкерами (Рисунок 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 23-73-01276).

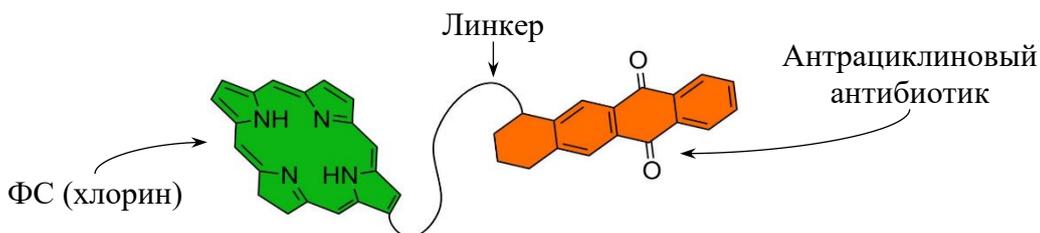


Рис 4. Конъюгат для комбинированной ФДТ и химиотерапии

Список литературы

[1] Yankovsky I.– Université de Lorraine; Belarussian State University, 2016.
 [2] Bhattacharya B. et al. //Journal of Cancer Therapy. – 2015. – Т. 6. – №. 10. – С. 849.

1,2-Арильный сдвиг в ряду нафто[2,1-*b*]фуранов: удобный путь к синтезу новых флуоресцентных материалов

Мекеда И.С.^{1,2}, Балахонов Р.Ю.¹, Захаров А.В.¹, Ширинян В.З.¹

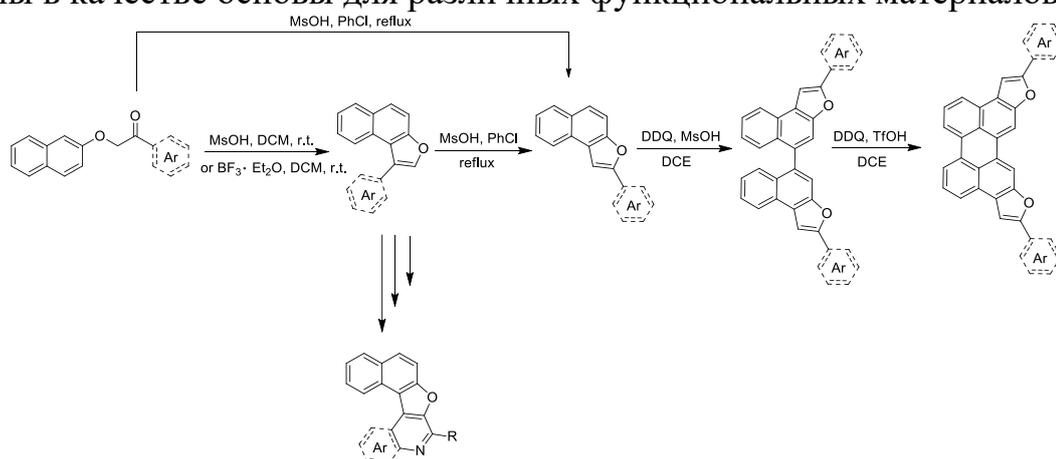
¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

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

E-mail: mekeda.i@bk.ru

Производные нафто[2,1-*b*]фурана являются важными полиароматическими скаффолдами, широко используемыми для создания различных полигетероароматических функциональных материалов с перспективными флуоресцентными свойствами [1]. Одним из основных методов синтеза нафто[2,1-*b*]фуранов является циклизация соответствующих кетоэфиров в кислой среде, но классические условия проведения данной реакции (PFA, нагрев) имеют ограниченную область применения. Это связано с протеканием 1,2-сигматропной перегруппировки в фурановом кольце, которая в большей степени свойственна производным с заместителями донорной природы и приводит к трудно разделяемой смеси двух изомеров.

В рамках данной работы нами был изучен процесс 1,2-сдвига в нафто[2,1-*b*]фуранах и разработаны селективные способы получения каждого из этих изомеров. Также была впервые проведена реакция окислительной димеризации 2-арилнафто[2,1-*b*]фуранов, протекающая в нафталиновом кольце. Полученные динафтофураны, а также продукты их окислительной циклизации, обладают перспективными флуоресцентными свойствами и могут быть применены в качестве основы для различных функциональных материалов [2].



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 23-73-01123.

Список литературы

- [1] Balakhonov R.Yu., Mekeda I.S., Shirinian V.Z. // *Advanced synthesis and catalysis*. 2023. V. 365. P. 3690-3703.
[2] Frederickson C.K., Haley M.M. // *The Journal of Organic Chemistry* 2014. V. 79. P. 11241-11245.

Синтез димерного имида свинца (II)

Мельникова В.А., Додонов В.А.

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

E-mail: dodonov@iomc.ras.ru

Изонитрилы представляют собой класс органических соединений, содержащих функциональную группу $-NC:$. Изонитрилы широко используются в органическом синтезе, а также в качестве лигандов в координационной химии. Любопытно, что аналоги этих соединений с формулой $RNE:$, где E – Si, Ge, Sn, Pb на данный момент не известны. Так, для соединений свинца известны только олигомеры, и для наименьшего $n = 2$ известно только одно соединение $[Ar'NPb]_2$, для стабилизации которого использовался супер объёмный терфенильный лиганд $Ar' = -C_6H_3-2,6-(C_6H_2-2,4,6-Me_3)_2$ [1]. С целью получения мономерных $ArNPb:$ в настоящей работе было предложено использовать еще более объёмный лиганд $Ar = C_6H_2-2,6-(CHPh)_2-4-Me$.

По реакции $ArNH_2$ с бистриметилсилиламидом свинца был получен димерный имид свинца **1** в виде кристаллов красного цвета. Соединение высоко чувствительно к свету, кислороду и влаге, поэтому синтез проводили на холоду при температуре $+2^\circ C$ в темноте. Комплекс **1** реагирует с тетраметилтиурамдисульфидом, давая дитиокарбамат-амид **2** в виде желтых кристаллов. Комплекс представляет собой димер со слабой нековалентной связью Pb–Pb. В докладе сообщается о структурных особенностях полученных соединений и их спектроскопических характеристиках.

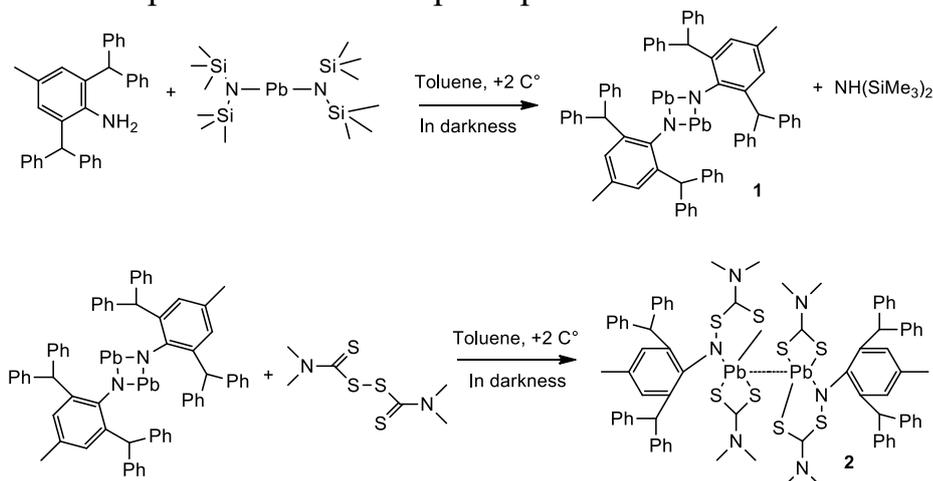


Схема 1. Реакция синтеза имида свинца (II). Реакция имида свинца (II) с тетраметилтиурамдисульфидом

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (№ 23-73-10150).

Список литературы

[1] Merrill W.A., Wright R.J., Stanciu C.S., Olmstead M.M., Fettinger J.C., Power P.P. // *Inorganic Chemistry*. 2010. Т. 49. С. 7097–7105.

Безопасный подход к фотокаталитическому окислению в среде сверхкритического CO₂

Меркулов В.Г.^{1,2}, Иванова Е.А.^{1,2}, Жарков М.Н.¹

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

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

E-mail: merkulovvlad068@gmail.com

Окисление – один из прямых подходов к функционализации широкого круга органических соединений. Вместе с тем процессы окисления характеризуются повышенными рисками как в крупнотоннажной промышленности, так и в лабораторной практике в связи со сложностью контроля реакций, угрозой воспламенения, взрыва и выброса высокорекреационноспособных веществ, представляющих опасность для человека и окружающей среды. В связи с этим разработка более безопасных легкоуправляемых процессов окисления органических веществ является актуальной задачей химиков-исследователей.

Перспективным подходом к решению вышеобозначенной комплексной проблемы является фотоокисление молекулярным кислородом в присутствии экологически и технологически безопасных доступных катализаторов в среде химически-инертного, «зелёного» растворителя с настраиваемыми свойствами – сжиженного CO₂. Так, нашей группой проведено исследование фотоокисления спиртов различного строения (**1a–1g**) в присутствии 2-фторантрахинона (2-FAQ) в среде сверхкритического CO₂ (Рис. 1), найдены закономерности влияния задаваемых термодинамических параметров системы на эффективность окисления, изучен и предложен механизм реакции [1]. Выходы полученных кетонов **2a–2g** достигают 95+%.

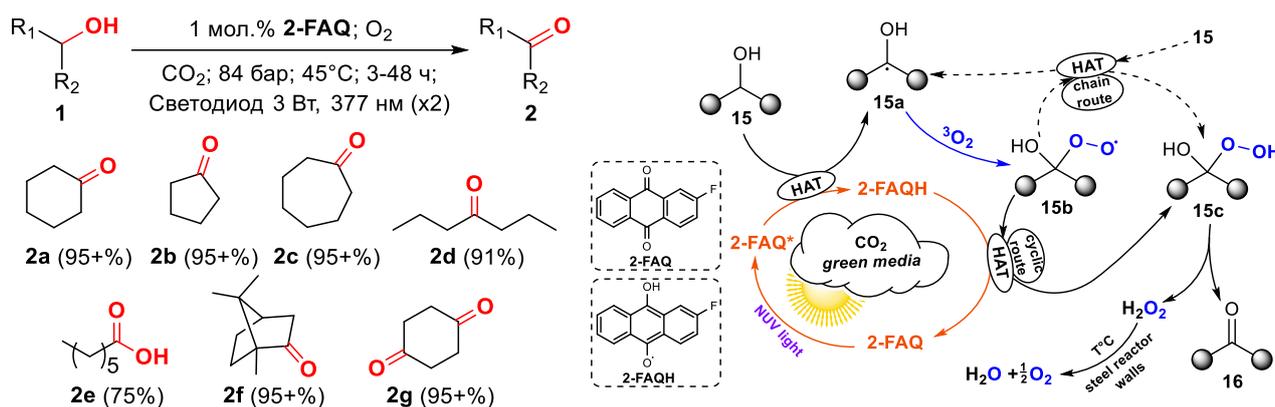


Рис. 1. Окисление спиртов в среде диоксида углерода (слева) и предполагаемый механизм реакции (справа)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-73-00071).

Список литературы

[1] Merkulov V.G., Zharkov M.N., Turova O.V., Ivanov R.E., Kuchurov I.V., and Zlotin S.G. // ChemPhotoChem, 2023, e202300233

Новые катализаторы мультикомпонентной реакции с участием димедона, малононитрила и 2-гидрокси-1-нафтальдегида

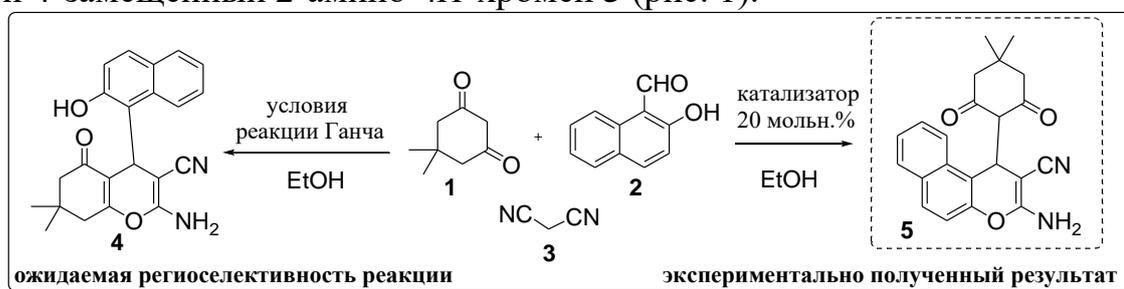
Мисюля Д.И.¹, Минеева И.В.^{1,2}

¹Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Республика Беларусь

²Белорусский Государственный Университет, НИИ Физико-химических проблем, Минск, Республика Беларусь,

E-mail: i.mineyeva@yandex.ru

Было показано, что в случае взаимодействия димедона (1), 2-гидрокси-1-нафтальдегида (2), малононитрила (3) в присутствии катализаторов различной природы вместо ожидаемого соединения 4 был получен 4-замещенный 2-амино-4*H*-хромен 5 (рис. 1).



соли переходных металлов	результат действия катализаторов	аминокислоты	
	органические основания		
$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 39 %	Py , 51 %	Gly , 60 %	Ley, 42 %
$\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 35 %	Et_3N , 32 %	Asp, 57 %	Val, 39 %
$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 34 %	NH_4OAc , 30 %	Orn, 50 %	Pro, 35 %
$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 33 %	DMAP, 26 %	Lys, 48 %	Tre, 24 %
$\text{InCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25 %	DBU, 17 %	His, 46 %	
$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 %	Pip, 8 %		

Рис. 1. Участники мультикомпонентной реакции и основные катализаторы для получения соединения 5.

Комплексный прогноз возможных биологических свойств соединения 5 при помощи модуля PASS Online (<http://way2drug.com/passonline/predict.php>) *in silico* показал перспективность дальнейших исследований полученного хромена (рис. 2) при отсутствии ярко выраженной острой крысиной токсичности, рассчитанной программой GUSAR.

Прогноз <i>in silico</i> острой крысиной токсичности	Pa 0,724	Pi 0,001	Стимулятор каталазы
	0,719	0,002	Ингибитор цистиниламинопептидазы
	0,710	0,014	Агонист апоптоза
Внутрибрюшинное введение ЛД ₅₀ =257,8 мг/кг	0,714	0,055	Субстрат СYP2C12
Внутривенное введение ЛД ₅₀ = 25,3 мг/кг	0,597	0,002	Активатор калиевых каналов большой проводимости, активируемый кальцием
Оральное введение ЛД ₅₀ =118,6 мг/кг	0,598	0,029	Противоартритная активность
Подкожное введение ЛД ₅₀ =640,0 мг/кг	0,589	0,033	Ингибитор захвата нейротрансмиттеров

Рис. 2. Биологические свойства соединения 5, рассчитанные *in silico*.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ (№ гос.регистрации 20211462, 20212310).

Иодацетатуранилаты имидазолия и 2-метилимидазолия: строение и некоторые свойства

Митина Д.С.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

E-mail: mds-98@yandex.ru

Имидазол ($C_3H_4N_2$) и его производные играют важную роль в бионеорганической и координационной химии. Благодаря особенностям состава и строения в структурах веществ имидазол может играть разную кристаллохимическую роль. Нами изучено взаимодействие иодацетата уранила с имидазолом и 2-метилимидазолом в присутствии моноиодуксусной кислоты.

Оксид урана(VI) растворяли в водном растворе моноиодуксусной кислоты. Затем приливали водный раствор имидазола (синтез I) или 2-метилимидазола (синтез II) и подвергали полученный раствор медленному испарению на воздухе. Мольное соотношение реагентов в обоих синтезах составляло 1 : 6 : 2. Через 3 – 5 дней формировались кристаллы состава $(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (I) и $(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (II).

Структура соединений установлена методом рентгеноструктурного анализа монокристалла (РСА). Для всех атомов урана реализуется КЧ 8, а координационным полиэдром является гексагональная бипирамида UO_8 , в аксиальных позициях которой расположены атомы кислорода уранильной группы. В обеих структурах в экваториальной плоскости бипирамид находятся атомы кислорода трех бидентатно-циклических моноиодацетат-анионов (тип координации V^{01-4}) [1]. Одноядерной урансодержащей группировке $[UO_2(CH_2ICOO)_3]^-$ соответствует кристаллохимическая формула $A(V^{01})_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $V^{01} = CH_2ICOO^-$ [1].

Для соединений I и II были проведены дифференциальный термический и термогравиметрический анализы. Разложение комплексов происходит однотипно: на первом этапе образуется иодацетат уранила, который при нагревании, взаимодействуя с кислородом воздуха, превращается в ацетат уранила, и затем при более высокой температуре разрушается до U_3O_8 .

Проведено ИК спектроскопическое исследование синтезированных соединений. Полученные результаты хорошо согласуются с данными РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 20–73–10250).

Список литературы

[1] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. 2009. V. B65. Part 1. P. 45.

Координация 4-(10-фенилантрацен-9-ил)пиридина замещенными фталоцианиновыми комплексами кобальта(II)

Мозгова В.А., Бичан Н.Г.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия

E-mail: mozgova.varvara@mail.ru

Ранее было показано, что в молекулярных системах, содержащих порфириновые/фталоцианиновые комплексы кобальта(II) и замещенные фуллерены реализуется фотоиндуцированный процесс переноса электрона [1, 2]. В связи с этим для расширения возможностей получения фотоактивных систем и изучения их фотофизических свойств были исследованы реакции образования донорно-акцепторных систем на основе высокозамещенных фталоцианиновых комплексов кобальта(II), содержащих на периферии трет-бутилфенокси- (**CoPc**) или карбазольные заместители (**CoPc(Carb)₈**) с 4-(10-фенилантрацен-9-ил)пиридином, **PyAn**. Так как фталоцианиновые комплексы кобальта(II) не флуоресцируют, была изучена флуоресценция **PyAn** при различных добавках **CoPc/CoPc(Carb)₈** (Рис.1.) в среде толуола при 298К.

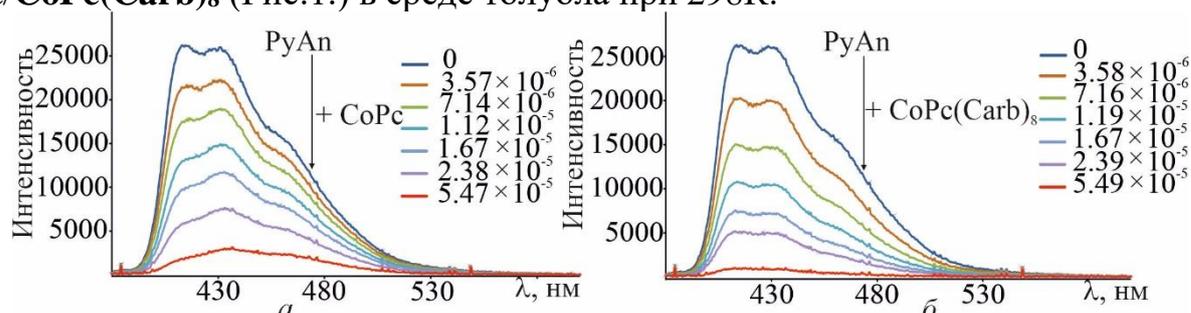


Рис. 1. Спектры флуоресценции **PyAn** в толуоле с увеличением добавок **CoPc** (а) и **CoPc(Carb)₈** (б).

Константы тушения флуоресценции (K_{SV}) составили $(5.24 \pm 1.18) \times 10^4$ и $(9.13 \pm 2.10) \times 10^4$ л/моль для **PyAn-CoPc** и **PyAn-CoPc(Carb)₈** систем. Константы стабильности (K_{BH}), рассчитанные по уравнению Бенези-Хильдебранда, равны $(6.17 \pm 1.43) \times 10^4$ и $(8.85 \pm 1.97) \times 10^4$ л/моль для **PyAn-CoPc** и **PyAn-CoPc(Carb)₈** систем. Из полученных данных видно, что введение на периферию фталоцианинового макроцикла карбазольных заместителей способствует более быстрому тушению флуоресценции и образованию более устойчивого донорно-акцепторного комплекса.

Список литературы

- [1]. Subedi, D. R.; D'Souza et all // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. 2021. V. 25. P. 533-546.
[2]. Ovchenkova, E. N.; Bichan N.G. et all // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. N. 7. P. 4010–4023.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20090). Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Новые комплексы Ba^{2+} и Ca^{2+} с хелатными производными бензодиазакраун-соединений

Мосалева С.П.^{1,2}, Пашанова А.В.²

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия*

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

E-mail: 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.

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. 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 пиколинатные группы.

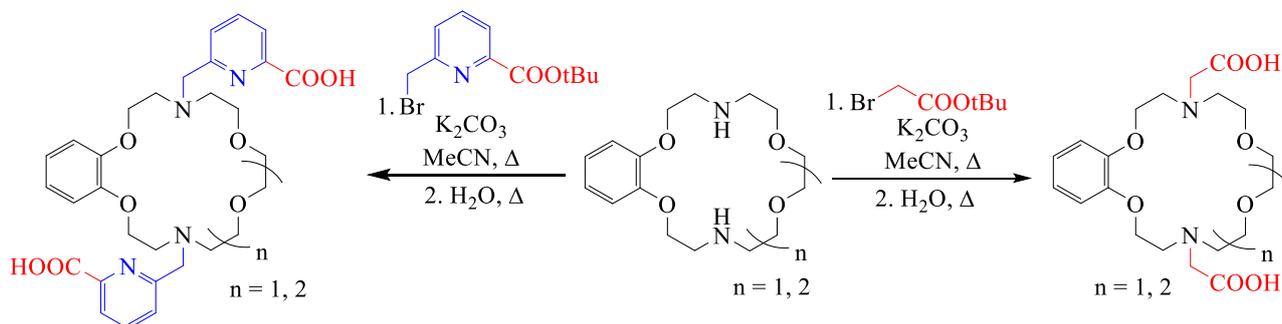


Схема 1

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 пиколинатными группами, а с кальцием — 18-членный макроцикл с карбоксильными группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-01270.

Оптические и электрохимические свойства фоточувствительных диимидов с цимантренильными фрагментами

Москалев К.Д., Телегина Л.Н., Келбышева Е.С.

Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

РАН, Москва, Россия

E-mail: wonick@yandex.ru

Синтез органических электро- и фотоактивных соединений, необходимых для разработки современных мультипараметрических умных материалов, используемых в органической электронике, является актуальной задачей. Жесткие ковалентные органические материалы с делокализованными системами π -сопряжения демонстрируют высокую передачу заряда, что имеет важное значение при создании оптических материалов. Плоские π -сопряженные ароматические диимиды, в которых быстро мигрируют электроны обеспечивают яркое излучение в длинноволновых областях с высокой стабильностью экситонов. Синтезированы и охарактеризованы металлоорганические диимиды, на основе органических диангидридов и аминоэтилцимантрена. Облучение растворов диимидов Hg лампой в бензоле приводит к образованию полулабильных хелатных комплексов со связью Mn-O. Окраска раствора при этом меняется со светло-желтой (λ_{\max} 320 нм) до зеленой, а первая низкочастотная полоса поглощения появляется при λ_{\max} 840-860 нм, батохромно смещаясь на 200 нм по сравнению с мономерными фталиимидными производными цимантрена [1], описанными ранее. При изучении электрохимических свойств три- и дикарбонильных комплексов диимидов было установлено, что цимантренилалкильная группа проявляет электронакцепторные свойства по отношению имидному фрагменту, а лигандный обмен оказывает существенное влияние на потенциал окисления. Обнаружено, что в ходе превращений можно регулировать величину энергетической щели за счет обмена лигандами на атоме марганца. Таким образом, для трикарбонильного комплекса значение E_g составляет 1,29 эВ в DMF по данным циклической вольтамперометрии, а для дикарбонильных хелатов – 0,49 эВ.

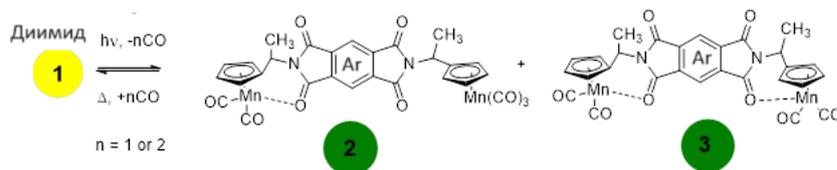


Рис.1 Общая схема фотохимических превращений трикарбонильных комплексов диимидов и их дикарбонильных комплексов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 23-23-00192).

Список литературы

[1] Kelbysheva E.S., Strelkova T.V., Ezernitskaya M.G., Alekseev V.G., Telegina L.N. // ChemistrySelect. 2023. Т. 8. e202204162.

Синтез и спектрально-люминесцентные свойства 3-(хинолин-2-илметил)-2,3-дигидро-1H-бензо[5,6][1,4]диоксино[2,3-f]изоиндол-1-она и его комплекса с бором

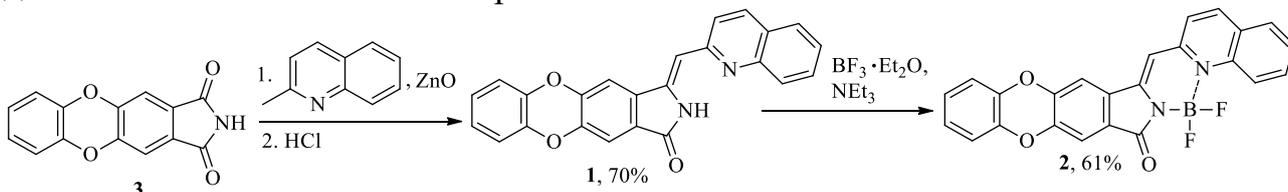
Набасов А.А., Румянцева Т.А., Галанин Н.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: kolosaner@mail.ru

Одной из наиболее изучаемых в последнее время групп нециклических полипиррольных соединений являются комплексы бора с дипиррометенами, или BODIPY. Не меньший интерес представляют несимметричные аналоги BODIPY, которые благодаря понижению симметрии ядра флуорофора обладают интенсивной флуоресценцией как в растворах, так и в твердой фазе, а также увеличенными Стоксовыми сдвигами и увеличенным временем жизни флуоресценции. Такие особенности позволяют использовать эти соединения в качестве сенсоров, фотосенсибилизаторов, в оптических технологиях и т. д.

В продолжение исследований несимметричных аналогов BODIPY на основе продуктов конденсации фталимидов с хинальдином был синтезирован 3-(хинолин-2-илметил)-2,3-дигидро-1H-бензо[5,6][1,4]диоксино[2,3-f]изоиндол-1-он **1** и его комплекс с бором **2**.



Синтез соединения **1** осуществляли взаимодействием 1H-бензо[5,6][1,4]диоксино[2,3-f]изоиндол-1,3(2H)-диона **3** с хинальдином, а комплекс **2** получали обработкой **1** эфиром трехфтористого бора в присутствии основания. Соединения охарактеризованы масс-спектрометрией, спектроскопией ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{11}B .

Была выполнена оптимизация геометрии их основных состояний методом DFT с использованием функционала B3LYP5 для **1** и SPW91LDA для **2** и базисного набора def2-TZVP в обоих случаях, а также определены формы граничных молекулярных орбиталей и энергии вертикальных переходов методом TD-DFT.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства лиганда **1** и комплекса **2**. Последний демонстрирует высокий квантовый выход флуоресценции.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0010). Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ» (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

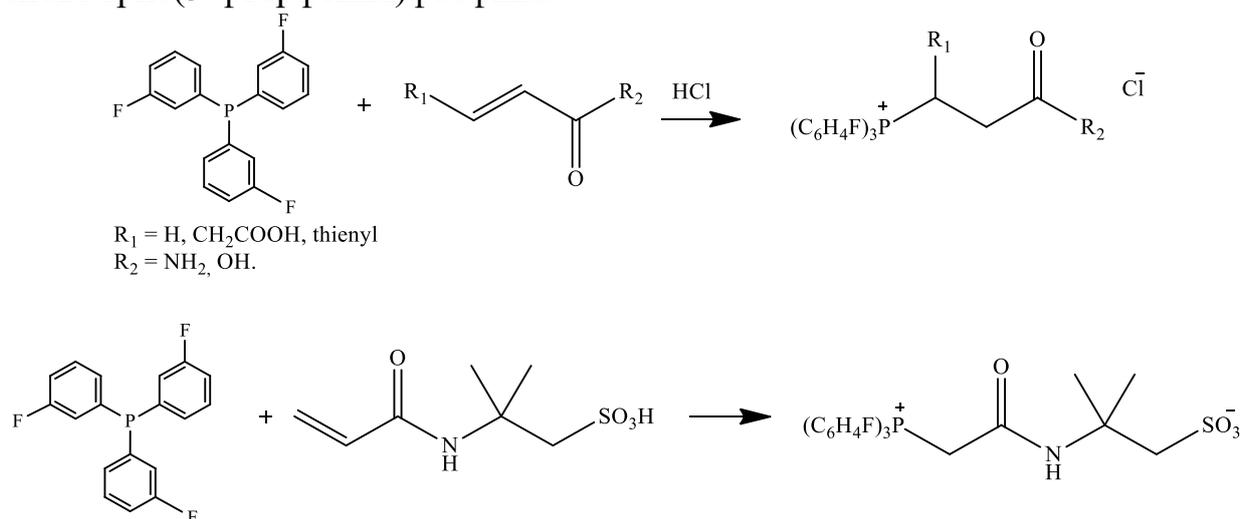
Синтез, структура, биологическая активность фосфониевых солей полученных на основе реакции трис(3-фторфенил)фосфина с акриловой кислотой и ее производными

Нафикова А.В., Романов С.Р., Галкина И.В., Бахтиярова Ю.В.

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

E-mail: nafikova.2001@bk.ru

Четвертичные фосфониевые соли обладают широким спектром применения. Одним из них является использование их в качестве антисептических препаратов, ввиду наличия у них антимикробной активности. Синтезированные ранее в нашей научной группе карбоксилатные и сульфатные фосфатаины на основе трифенилфосфина и 3-(дифенилфосфино)пропионовой кислоты не проявили антимикробной активности [1]. Нами было принято решение о синтезе подобных структур на основе трис(3-фторфенил)фосфина.



Полученные соли проявили антимикробную активность, что позволило нам судить о благоприятном влиянии введения атома фтора в структуру фосфониевых солей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-26- 00096)

Список литературы

[1] М.В. Морозов, С.Р. Романов, Р.Р. Миннуллин, М.П. Шулаева, О.К. Поздеев, И.В. Галкина, В.И. Галкин // Известия академии наук. Серия химическая – 2020. – №8. – С.1569-1572.

Получение стабильных цвиттер-ионов новых аддуктов реакции Михаэля между производным 1,2,3-тиадиазола и *N*-замещёнными малеимидами

Непочатый Г.Д., Попова Е.А.

Санкт-Петербургский государственный Технологический институт
(Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nepochaty99@yandex.ru

Вещества, содержащие тиadiaзольный и сукцинимидный фрагменты обладают широким спектром биологической активности, включая фунгицидную и бактерицидную. В данной работе с помощью реакции Михаэля был синтезирован ряд соединений, содержащих оба вышеупомянутых структурных фрагмента. В качестве донора Михаэля выступал новый 1,2,3-тиадиазол **1**, содержащий в своей структуре метиленовый фрагмент с подвижными протонами, а акцепторами Михаэля служили три *N*-арилзамещённых малеимида **2a-в** (рис. 1).

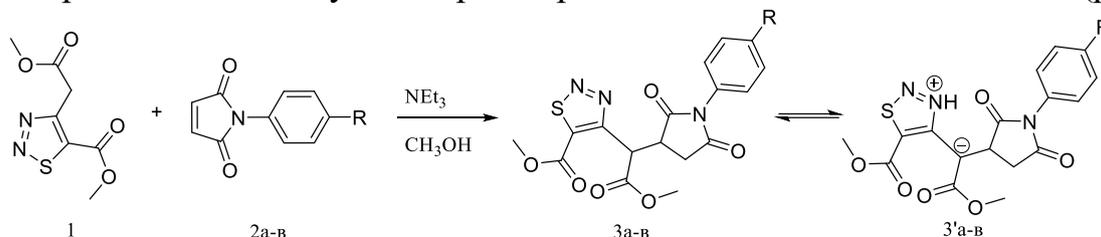


Рис. 1 Схема синтеза аддуктов реакции Михаэля; R=H (а), R=CH₃ (б), R=Cl (в).

В процессе синтеза часть аддукта выпадает в виде кристаллов **3a-в** (28-37%), а остальной продукт реакции существует в растворе в виде двух таутомерных форм **3a-в** и **3'a-в**. Соединения **3'a-в** можно выделить индивидуально в форме жидких кристаллов с помощью препаративной колоночной хроматографии на нейтральном силикагеле. Строение всех полученных соединений было доказано с помощью ЯМР-спектроскопии ¹H, ¹³C, ¹H-¹H COZY, ¹H-¹³C HSQC и масс-спектрометрии. В таблице 1 представлено сравнение сигналов химических сдвигов ¹H ЯМР для таутомерных форм **3в** и **3'в**.

Таблица 1. Сравнение сигналов ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. соединений **3в** и **3'в**.

Спектральные данные	3в , м.д., характер сигнала	3'в , м.д., характер сигнала
CH ₂	3.09 ddd (J _{2транс} = 5.9 Гц, J _{2цис} = 9.4 Гц, J _{1H-H} = 18.7 Гц)	2.90 ddd (J _{2транс} = 4.0 Гц, J _{2цис} = 7.4 Гц, J _{1H-H} = 16.5 Гц)
CH ₂ C(O)OCH ₃	3.75 s	3.57 s
CC(O)OCH ₃	4.01 s	3.74 s
CHCON	3.70 ddd (J = 4.2 Гц, J _{2транс} = 5.9 Гц, J _{2цис} = 9.4 Гц)	4.22 dd (J _{2транс} = 4.0 Гц, J _{2цис} = 7.4 Гц)
CHC(O)OCH ₃	5.59 d (J = 4.2 Гц)	-
C ³ _{Ar} H, C ⁵ _{Ar} H	7.34 d (J = 8.7 Гц)	7.32 d (J = 8.9 Гц)
C ² _{Ar} H, C ⁶ _{Ar} H	7.48 d (J = 8.7 Гц)	7.56 d (J=8.9 Гц)
NH	-	8.46 s

Прогнозирование поляризуемости металлоорганических комплексов меди

Никитина В.В., Абдульмянов А.Р.

Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королёва,
Самара, Россия

E-mail: warwara-nikitina@mail.ru

Металлоорганические комплексы меди находят широкое применение в различных областях науки и техники. Важным свойством молекул и кристаллов является поляризуемость, которая влияет на каталитические и адсорбционные свойства вещества. Эта работа была предпринята с целью поиска взаимосвязей между характеристиками полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) [1] и величиной поляризуемости молекул металлоорганических комплексов меди, рассчитанной методом **DFT**. Из Кембриджского банка структурных данных было отобрано 415 комплексов меди, структура которых была определена без ошибок и разупорядочений с R-фактором $< 10\%$. Для каждого соединения с помощью комплекса программ **TOPOS** [1] рассчитали характеристики ПВД атома меди и площади граней молекулярного ПВД. Величину дисперсионной энергии брали из базы “The tmQM Dataset” [2]. Суммарно в структуре отобранных комплексов были обнаружены 79 разных типов межмолекулярных контактов. Самыми распространенными оказались контакты *H/H* и *H/C* (встречаются в 98,3% комплексах). Второе место по распространенности занимают контакты *C/C*, *H/N*, *H/Si*. Контакты *H/O*, отвечающие типичным водородным связям, встречаются гораздо реже (в 46% случаев). В дальнейших расчетах учтены только контакты, которые встречаются более чем в 25% соединений. Для этих типов контактов рассчитали коэффициенты корреляции Пирсона, на основании которых отобрали площади контактов *H/C*, *H/H*, *H/Si* в качестве дескрипторов для построения модели. С этой же целью в датасет добавили значения суммарной площади молекулярного ПВД и степени сферичности ПВД атома меди. QSPR-модель построили методом RandomForest с помощью программы Weka. Коэффициент детерминации был получен кросс-валидацией и составил 0.96; средняя абсолютная ошибка 34,28 (25,78%). Полученный результат позволяет говорить о высокой степени корреляции набора предложенных дескрипторов с величиной поляризуемости. Уменьшение степени сферичности ПВД атома Cu, увеличение объема молекулы и площадей граней *H/C*, *H/H* дают положительный вклад в величину поляризуемости, в то время как увеличение доли контактов *H/Si* способствует её уменьшению. Модель может быть использована для оценки и прогнозирования поляризуемости по данным рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

[1] Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Shevchenko A.P., Pushkin D.V. Russ. J. Phys. Chem. **2005**, 6, 918–928.

[2] D. Balcells, B. B. Skjelstad. J. Chem. Inf. Model. **2020**, 60, 6135–6146

Перегруппировка 3-(2-(2-аминофенил)-2-оксоэтил)хиноксалин-2(1H)-онов – новый метод синтеза 2-(бензимидазол-2-ил)хинолин-4(1H)-онов

Николаева Д.В., Мамедов В.А.

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

Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

E-mail: dariya.nikolaeva.00@mail.ru

Хинолин-4(1H)-оны, как класс общепризнанных каркасов, широко распространен в фармацевтических молекулах. Из-за важности каркасов хинолин-4(1H)-она было разработано множество методов их синтеза, включающих в себя классические реакции циклоконденсации (схема 1Aa-d) и реакции карбонилирования, катализируемые переходными металлами (схема 1Ae-h). Однако эти методы не только требуют сложных субстратов с многостадийным синтезом, но и жестких условий реакции, дорогостоящих металлокатализаторов, что существенно ограничивает их применение, особенно для синтеза их гетарилпроизводных. Например, для синтеза 2-(бензимидазол-2-ил)хинолин-4(1H)-онов этими методами необходимо иметь кетоны (в случаях 1Aa-c, h), ацетилены (в случаях (в случаях 1Ae, g), альдегиды (в случае 1Ad) и амины (в случае 1Af) с бензимидазольными заместителями, а их синтезы требуют дорогостоящих и трудоёмких работ. Следовательно, крайне необходим более эффективный, общий и простой подход к синтезу разнообразных производных хинолин-4(1H)-она.

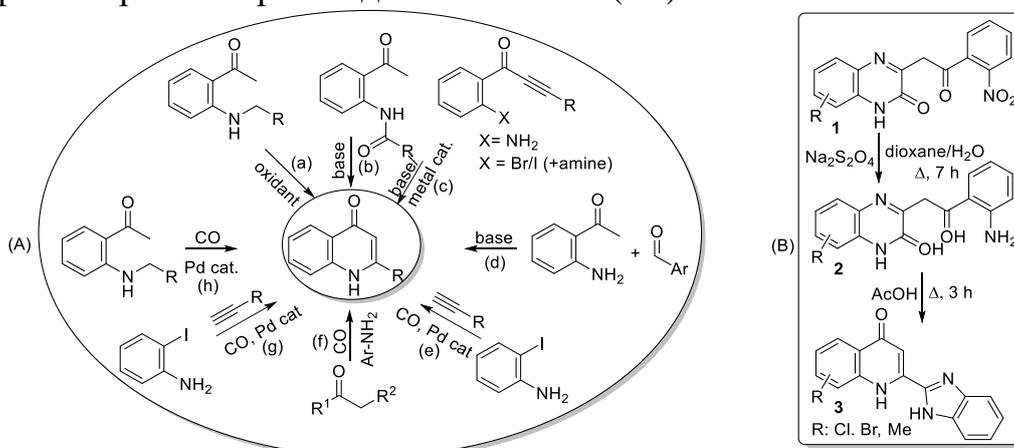


Схема 1. Известные методы синтеза (A) и предложенный нами новый метод синтеза производных хинолин-4(1H)-она (B).

Продолжая исследования по синтезу гетарилбензимидазолов¹⁻³ в этой работе мы представляем новый метод синтеза хинолин-4(1H)-онов **3** по перегруппировке 3-(2-(2-аминофенил)-2-оксоэтил)хиноксалин-2(1H)-онов **2**, легко получаемых восстановлением соответствующих нитропроизводных **1** (схема 1B).

Список литературы

- [1] Mamedov, V. A. *Quinoxalines Synthesis, Reactions, Mechanisms and Structure*, 1st ed.; Springer Int.Pub.: Switzerland, 2016; p. 437 p. 591 illus., 546 illus. in color.
- [2] Mamedov V. A. // *RSC Adv.* **2016**, 6, 42132–42172.
- [3] Mamedov V. A; Zhukova N. A. *Synthesis* **2021**, 53, 1849–1878.

Синтез гексаарабинофуранозидов в виде 4-(2-азидоэтокси)фенил гликозида

Новиков Д.С.^{1,2}, Абронина П.И.², Кононов Л.О.²

¹Российский технологический университет – МИРЭА, Москва, Россия

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

E-mail: darthvoron@gmail.com

Синтез арабинофуранозидов, родственных концевому участку микобактерий, является актуальной задачей в связи с необходимостью создания новых средств диагностики [1].

Известный полуацеталь **1** диарабинофуранозидов [2] был превращен в *N*-фенилтрифторацетимидат **2**, содержащий пять триизопропилсилильных групп (TIPS). Затем его ввели в реакцию гликозилирования с тетраарабинофуранозидом **4**, содержащем 4-(2-хлорэтокси)фенильный агликон, полученным из известного хлорацетильного производного **3** [3]. При этом образован исключительно альфа-связанный гексаарабинофуранозид (**5**).

Затем провели нуклеофильное замещение атома хлора на азидо-группу в агликоне (NaN₃, 18-краун-6) (**5**→**6**). Полученный 4-(2-азидоэтокси)фенил гликозид будет далее деблокирован и превращен в неогликоконъюгаты.

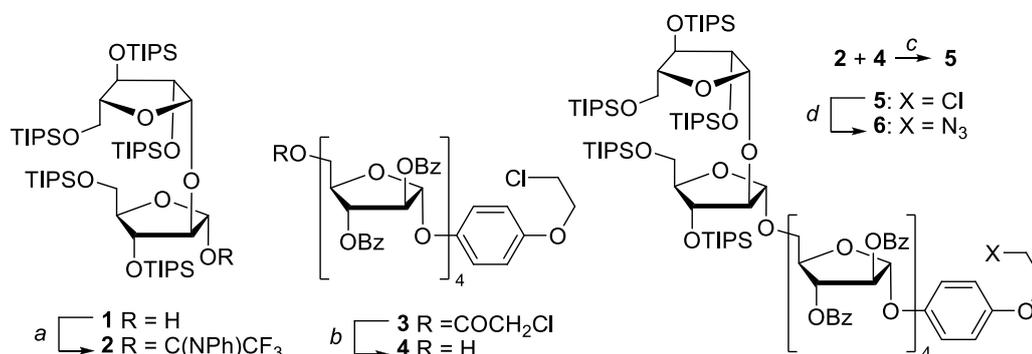


Схема 1. Реагенты и условия: *a*. CF₃C(NPh)Cl, Cs₂CO₃, CH₂Cl₂, 20 °С, 13 ч, гель-хроматография (Bio-Beads S×3, толуол) (95%); *b*. Пиридин, H₂O, 70 °С, 2 ч (83%); *c*. TfOH, MS 4Å, CH₂Cl₂, –40 °С, 1.5 ч (78%); *d*. NaN₃, 18-краун-6, ДМФА, 70 °С, 46 ч (73%).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20164).

Список литературы

- [1] Абронина П.И. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. №. 4. С. 1046-1058.
 [2] Abronina P.I. et al. // European Journal of Organic Chemistry. 2022. №. 46. e202201110.
 [3] Panova M.V. et al. // Carbohydrate Research. 2018. Т. 456. С. 35-44.

Региодивергентный двухстадийный “one-pot” синтез 4-оксо-1,4-дигидрохиолин-2-ил- и (3-оксоиндолин-2-илиден)метилфосфонатов

Нуждин И.В., Мурашкина А.В., Митрофанов А.Ю., Белецкая И.П.
 Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
 Москва, Россия

E-mail: inujdin@gmail.com

В настоящее время фосфоновые кислоты и их производные находят широкое применение в химии материалов, биохимии, агрохимии и биомедицине [1,2]. В связи с этим возрастает интерес к разработке новых методов синтеза производных фосфоновых кислот.

В данной работе разработан метод синтеза фосфорилзамещённых 3-оксоиндолинов и фосфорилзамещённых 4-оксо-1,4-дигидрохиолинов (Рис. 1). Найдено, что реакция инона **1** с ариламином при катализе комплексами золота приводит к продукту присоединения, отличающемуся от продукта реакции Михаэля [3]. Полученные соединения **2** циклизируются в желаемые продукты **3** в присутствии каталитической системы CuI/phen. Соединения **4**, полученные по реакции Михаэля, циклизируются с образованием производных 4-оксо-1,4-дигидрохиолинов **5**.

Результатом работы является получение серии соединений с высокими выходами. В дальнейшем планируется изучить их биологическую активность.

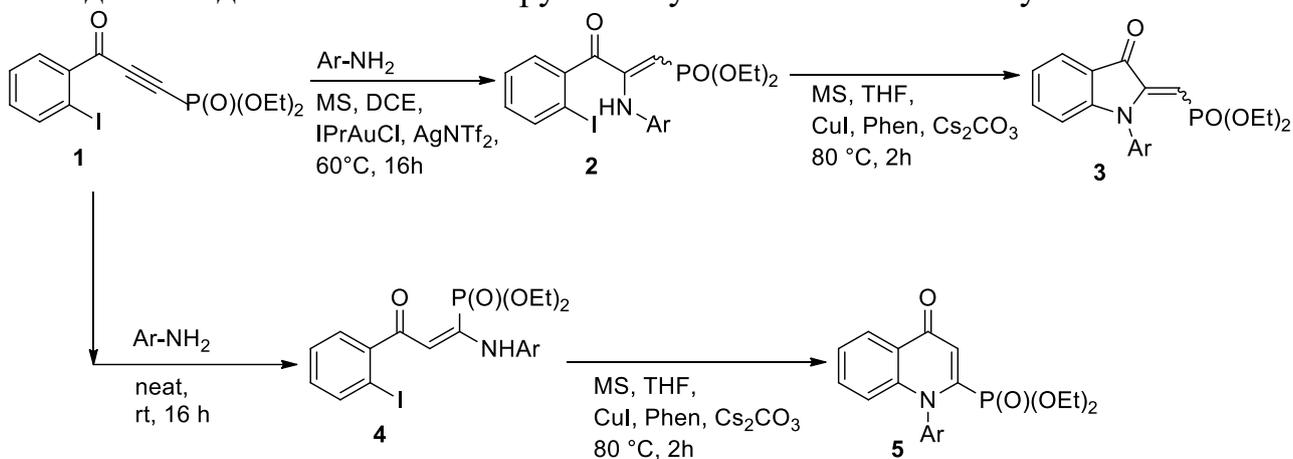


Рис. 1. Синтез (3-оксоиндолин-2-илиден)метилфосфонатов и 4-оксо-1,4-дигидрохиолин-2-ил-фосфонатов

Список литературы

- [1] Queffelec C., Petit M., Janvier P., Knight D.A., Bujoli B. // Chem. Rev. 2012. 112. С. 3777–3807.
 [2] Iaroshenko V. // Organophosphorus Chemistry: From Molecules to Applications. Wiley. 2019.
 [3] Mitrofanov A.Yu., Beletskaya I.P. // J. Org. Chem. 2023. 88. С. 2367–2376.

Тандемное присоединение илидов серы к формил-замещённым нитроалкенам для получения трициклических изоксазолин-*N*-оксидных систем

Окладников И.В.^{1,2}, Сухоруков А.Ю.^{1,2}

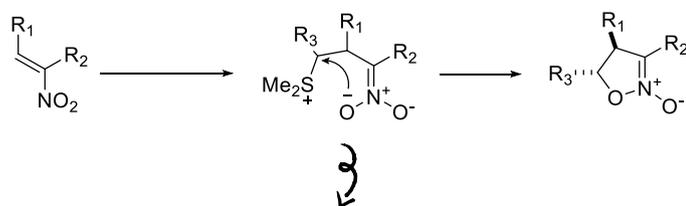
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

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

E-mail: ivo-03@yandex.ru

Классическое присоединение илидов серы к нитроалкенам представляет собой хорошо исследованную реакцию [4+1]-аннелирования со стереоселективным образованием пятичленного изоксазолин-*N*-оксидного цикла. В настоящей работе осуществлено стереоселективное присоединение илидов серы к функционализированным нитроалкенам, дополнительно содержащим формильную группу в ароматическом кольце. В этом случае происходит тандемное превращение, приводящее к трициклическому каркасу, содержащему изоксазолин-*N*-оксидный фрагмент (рис.1). Данный метод позволяет варьировать заместители в ароматическом кольце, а также в С-5 и С-3 положениях, что говорит о его универсальности. Полученные трициклические изоксазолин-*N*-оксиды не известны в литературе. Наличие в них свободных нуклеофильных и электрофильных центров позволяет проводить дальнейшую функционализацию с получением более сложных аннелированных каркасов.

Известный подход



Настоящая работа

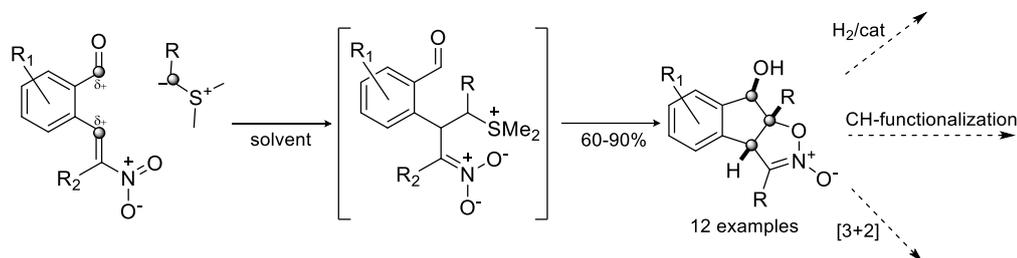


Рис. 1

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РФФ № 22-13-00230).

Управление фотофизическими свойствами бифенилов с помощью трехчленных пиразолатов

Ольбрых А.П.^{1,2}, Титов А.А.¹, Филиппов О.А.¹, Шубина Е.С.¹

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

² Высший химический колледж Российского химико-технологического
университета имени Менделеева, Москва, Россия

E-mail: arinaolbr@gmail.com

Комплексы пиразолатов металлов 11 группы привлекают интерес исследователей способностью образовывать супрамолекулярные системы с различными фотофизическими свойствами. Их люминесценция зависит от атомов металла, температуры и растворителя. С другой стороны, на эмиссионные свойства пиразолатов металлов может влиять взаимодействие с дополнительным лигандом. Например, с карбонильными соединениями или π -электронной системой [1-3]. Соединения бифенильного типа способны проявлять яркую флуоресценцию, которая зависит от агрегатного состояния. В твердом состоянии из-за особенности упаковки в молекуле теряется сопряжение, из-за происходит тушение фотолюминесценции. Сокристаллизация с исходным макроциклом Ag(I) и Cu(I) позволяет застабилизировать плоское положение ароматических колец и реализовать эмиссию, вызванную агрегацией. Наблюдалась фосфоресценция благодаря эффекту тяжелого атома – серебра. Были исследованы фотофизические свойства и строение комплексов в зависимости от типа лиганда, влияние заместителя в ароматическом кольце на тип координации и упаковку.

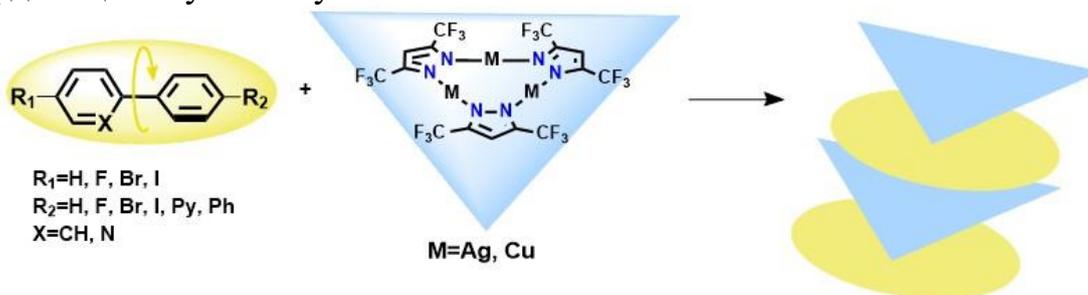


Рис. 1. Схема реакции образования комплекса

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 19-73-20262).

Список литературы:

- [1] Zheng J., Lu Z., Wu K., Ning G.H // Chemical Reviews. 2020. T. 120. С. 9675-9742.
 [2] Olbrykh, A., Titov, A.; Smol'yakov, A.; Filippov, O.; Shubina, E.S. // Inorganics. 2023. T. 11. С.175
 [3] Titov A.A., Smol'yakov A.F., Filippov O.A., Belkova N.V., Shubina E.S. Russ J Coord Chem. 2022. T. 48. С. 615–621.

Химические превращения 5-(п-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфина

Осипова А.М.¹, Белых Д.В.²

¹Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина,
Сыктывкар, Россия

²Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской
академии наук, Сыктывкар, Россия
E-mail: anna_m_osipova@mail.ru

Интерес к порфиринам обусловлен их выдающейся ролью в процессах, протекающих в живой природе. Кроме того, порфирины применяют в качестве пигментов и красителей, катализаторов и т.д. На базе соединений этого класса разработаны светочувствительные материалы, полупроводники, фотополупроводники, препараты для диагностики и терапии онкологических заболеваний.

Дальнейшее развитие этих направлений требует наличия надежных методов синтеза и модификации порфиринов. В данной работе исследовались некоторые превращения тетрафенилпорфина.

Порфирины с карбоксильным фрагментом представляют интерес как исходные соединения для дальнейшей модификации с использованием карбоксильного фрагмента. Для получения таких производных была использована реакция 5-пара-аминофенил-10,15,20-трифенилпорфина с янтарным, малеиновым и фталевым ангидридами (схема 1). Взаимодействие позволяет получить соответствующие карбоксипроизводные.

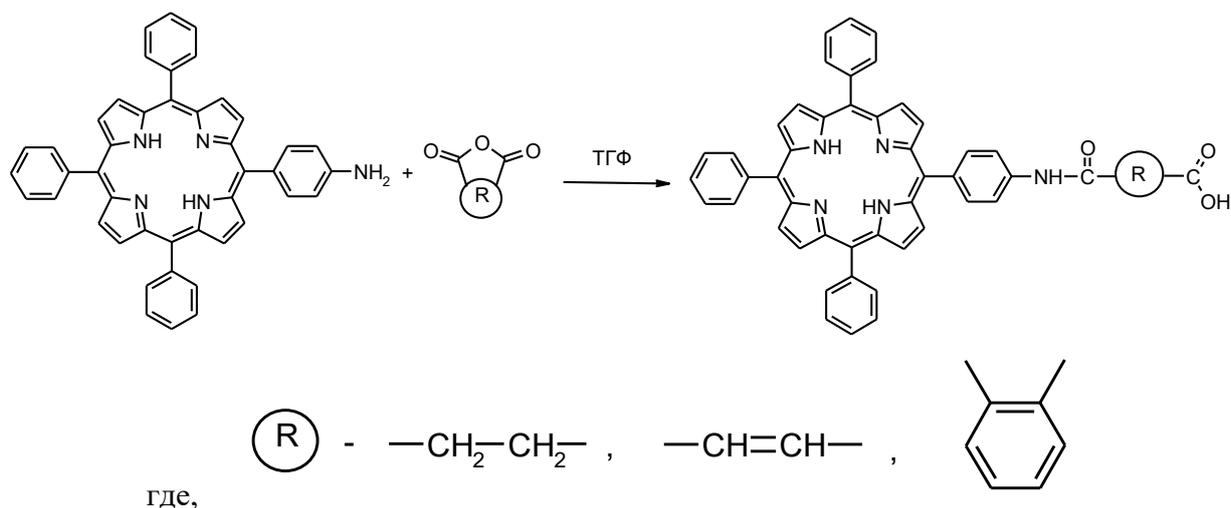


Схема 1.

Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР ¹H-спектроскопии и ИК-спектроскопии.

Исследование стабильности гиперсульфированного катионита в процессе этерификации жирных кислот

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

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

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

E-mail: k.otopkova@gmail.com

Метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), применяются не только в качестве биодизельного топлива, но и являются сырьем для химической промышленности. В настоящее время перспективным сырьем для производства МЭЖК являются непищевые масла и отходы пищевой промышленности, такие как животные жиры и низкокачественные растительные масла, или отработанные масла для жарки. Преимуществом использования данного сырья является его низкая стоимость, а недостатком высокое содержание свободных жирных кислот (ЖК), которые в процессе переэтерификации в присутствии щелочного катализатора приводят к образованию мыл. Следовательно, переэтерификацию масел с высоким содержанием ЖК необходимо проводить в присутствии кислотных катализаторов. Катиониты являются перспективными катализаторами в процессах этерификации. Однако коммерческие катиониты имеют низкую активность по сравнению с серной кислотой.

В данной работе предлагается гиперсульфировать коммерческий катионит с гелевой структурой КУ-2-8 (в дальнейшей работе данный катионит называется ГС). Процесс гиперсульфирования проводили при температуре 90 °С в олеуме с 10 % несвязанного SO₃, с последующей промывкой до нейтральной pH промывной воды и сушкой при температуре 60 °С в течение 12 часов. Стабильность полученного гиперсульфированного катионита исследовали в процессе этерификации ЖК при температуре 60 °С, мольное соотношение метанола к ЖК - 10:1, загрузка катионита – 10% от масс. ЖК. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты каталитических испытаний
Конверсия СЖК, %

Время, ч	Конверсия СЖК, %			
	1 ч	4 ч	8 ч	12 ч
Серная кислота	30,316	55,645	61,827	63,615
КУ-2-8	12,289	29,615	48,451	57,112
ГС (1 цикл)	14,081	35,491	52,705	58,565
ГС (2 цикл)	13,965	34,035	53,532	58,559
ГС (3 цикл)	13,459	29,848	42,218	56,499
ГС (4 цикл)	14,562	39,282	52,585	58,704

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта FSWR2022-0003.

Новые подходы к синтезу молекулярных карбоксилатных комплексов платины(II)

Панина М.В.^{1,2}, Сулимова О.В.^{1,2}, Сосунов Е.А.^{1,2}, Якушев И.А.²

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия
E-mail: maaria381@gmail.com

Исследование физико-химических свойств координационных соединений платины представляет интерес в связи с использованием данных соединений во многих промышленных процессах и в тонком органическом синтезе в качестве гомогенных катализаторов [1] и предшественников нанесенных катализаторов [2]. Также данные соединения могут представлять интерес ввиду выраженной биологической активностью [3].

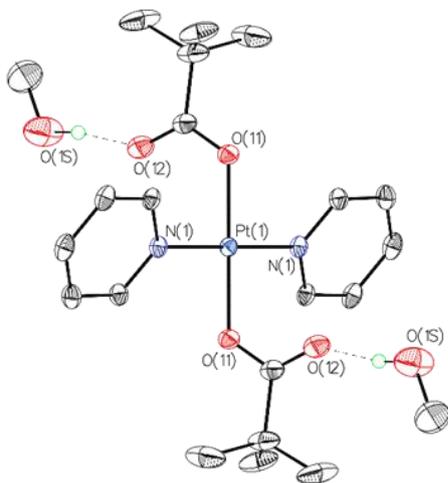


Рис. 1. Структура молекулярного $[PtPy_2(OOCCMe_3)_2] \cdot 2MeOH$.

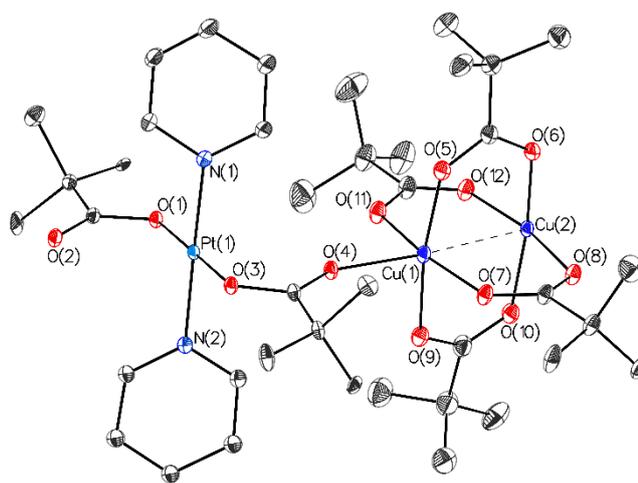


Рис. 2. Молекулярная структура $\{Py_2Pt(\mu-OOCCMe_3)_2Cu_2(\mu-OOCCMe_3)_4\}_n$.

В ходе работы было изучено представление о разработке эффективных синтетических подходов к получению молекулярных карбоксилатных комплексов платины(II) с ароматическими N-донорными лигандами. Было установлено, что катионно-анионный комплекс $[PtPy_4](OOCCMe)_2$, в ходе термического распада или в расплавах карбоновых кислот образует молекулярные карбоксилатные комплексы платины(II) вида $[Py_2Pt(OOCR)_2]$ (R = Me, ^tBu, Ph) (рис. 1). Полученные соединения также могут использоваться для получения гетерометаллических карбоксилатно-мостиковых полиядерных систем, что было показано на примере комплекса $\{Py_2Pt(\mu-OOC^tBu)_2Cu_2(\mu-OOC^tBu)_4\}_n$ (рис. 2).

Список литературы

- [1] Hu Y., Wang C. // Acta Phys. Chim. Sinica. 2019. Vol. 35. P. 913.
[2] Wang S., Zhang D., Ma Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 12429.
[3] Rosenberg B., Vancamp L., Trosko J.E. et al. // Nature. 1969. V. 222. P. 385.

Супрамолекулярные амфифилы на основе S-периллилового спирта и пиллар[5]арена: синтез и агрегационные свойства

Панина Ю.В., Ахмедов А.А., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.

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

E-mail: panintim@rambler.ru

В наши дни из-за плохой растворимости лекарственных препаратов в воде снижается их эффективность. Для улучшения биодоступности терапевтических агентов используют различные подходы, такие, как дисперсии, эмульсии, пролекарства, наночастицы. Прекрасным решением проблемы является конструирование молекулярных контейнеров и нанокапсул на основе комплексов включения, что улучшает физико-химические и фармакологические свойства лекарственных препаратов. Известно, что внутренняя электронодонорная полость пиллар[5]аренов способна формировать с заряженными катионными молекулами комплексы включения. Пиллар[5]арены склонны к образованию комплексов «гость-хозяин» с соединениями, содержащими пиридиниевый или имидазолиеый фрагменты [1]. Терпены, являясь природными соединениями, позволяют снизить токсичность и повысить биодоступность нанокапсул на их основе, также они могут быть легко функционализированы. Создание комплексов «гость-хозяин» на основе производного S-периллилового спирта может позволить получить супрамолекулярные нанокапсулы. Благодаря особенностям пиллар[5]ареновой платформы подобные супрамолекулярные ассоциаты способны к контролируемому разрушению, компактизации, дозированному высвобождению лекарственного вещества и пролонгации его действия.

В представленной работе были синтезированы меротерпеноиды на основе S-периллилового спирта, содержащие пиридиниевый и имидазолиеый фрагменты. Пиридин-содержащий меротерпеноид образует комплекс с пиллар[5]ареном состава 2:1. Строение комплексов было изучено методами спектроскопии ЯМР ^1H и двумерной спектроскопии ЯМР ^1H - ^1H NOESY. Устойчивость образовавшихся ассоциатов и размеры были определены методами доплеровского микроэлектрофореза, ДРС и ПЭМ. Система, основанная на комплексе включения меротерпеноид/пиллар[5]арен, может быть успешно применена в системах адресной доставки лекарственных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-00187)

Список литературы

[1] A.A. Akhmedov, D.N. Shurpik, P.L. Padnya, A.I. Khadieva, R.R. Gamirov, Y.V. Panina, A.F. Gazizova, D.Y. Grishaev, V.V. Plemenkov, I.I. Stoikov // *Int. J. Mol. Sci.* **2021**. V. 22. I. 15. 7950.

Синтез (2E)-3-арил-2-(4-арил-5-нитротиазол-2-ил)акрилонитрилов – производных α-цианотиоацетамида

Пахолка Н.А.^{1,2}, Кривоколыско С.Г.^{1,2}

¹Луганский государственный медицинский университет им. Святителя Луки, Луганск

²Лаборатория «ХимЭкс», Луганский государственный университет имени Владимира Даля, Луганск

E-mail: nikolaypaholka@yandex.ru

Функционально замещенные тиазолы являются важными реагентами для тонкого органического синтеза, а также характеризуются широким спектром биологической активности [1-3]. По этой причине разработка доступных подходов к синтезу новых производных 1,3-тиазола представляется весьма актуальной задачей.

В ходе реакции цианотиоацетамида **1** с ароматическими альдегидами **2** и фенацилбромидами **3** в ДМФА (Способ 1) или взаимодействием (2E)-3-арил-2-цианопрор-2-ентиоамидов **4** с фенацилбромидами **3** в ДМФА (Способ 2) был получен ряд (2E)-3-арил-2-(4-арилтиазол-2-ил)акрилонитрилов **5**. Последние при обработке избытком концентрированной азотной кислоты в уксусной кислоте при нагревании вступают в реакцию электрофильного замещения по С⁵-положению тиазольного цикла с образованием ранее не описанных (2E)-3-арил-2-(4-арил-5-нитротиазол-2-ил)акрилонитрилов **6** с выходами 78-93%.

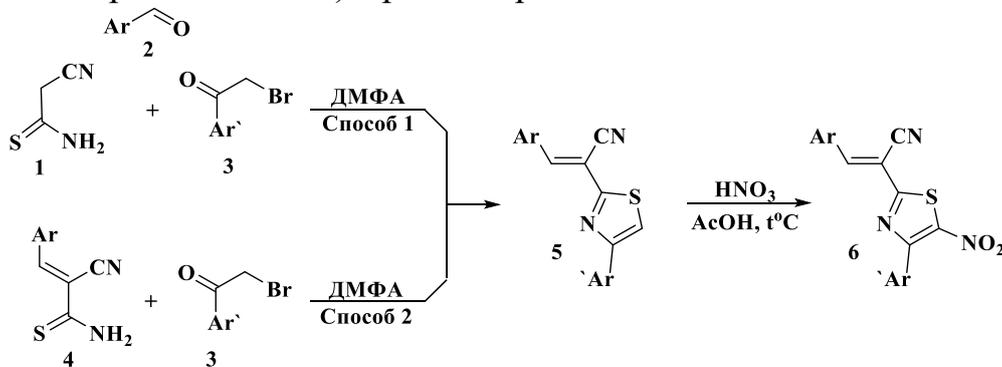


Рис. 1. Получение и нитрование (2E)-3-арил-2-(4-арилтиазол-2-ил)акрилонитрилов.

Строение полученных соединений **6** было изучено с использованием методов ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H и ¹³C (DEPTQ), а также с привлечением методов спектроскопии 2D ЯМР, ИК-спектрофотометрии и элементного анализа.

Список литературы

[1] Paladhi S., Jana B., Pathak S., Mannab S.K. / ARKIVOC. 2019. Part I. P. 256-292.
 [2] Metwally M.A., Farahat A.A., Abdel-Wahab B.F. / Journal of Sulfur Chemistry. 2010. Vol. 31. № 4. P. 315-349.
 [3] de Souza M.V.N. / Journal of Sulfur Chemistry. 2005. Vol. 26. № 4-5. P. 429-449.

Синтез 2-(хинолин-4-ил)-3,4-дигидрохиназолинов из 3-(*o*-аминофенил)-2*H*,5*H*-1,4-бензодиазепин-2(1*H*)-онов под действием ацетона

Перевалова Д.С.,¹ Жукова Н.А.,² Бесчастнова Т.Н.,² Мамедов В.А.²

¹Казанский федеральный университет,

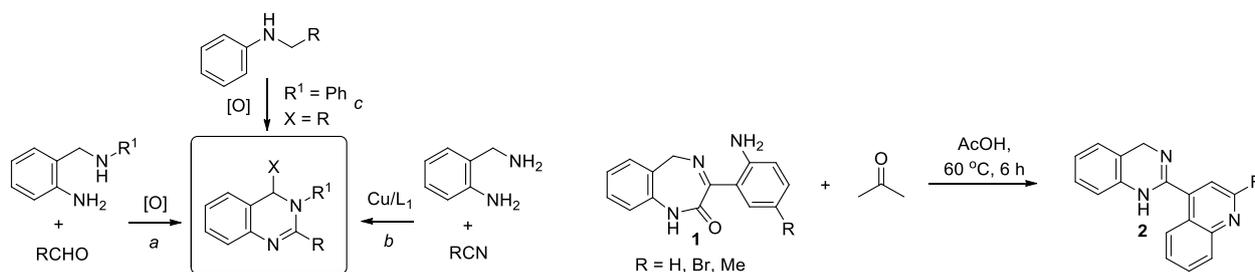
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова ФИЦ

Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

E-mail: zhukova@iopc.ru

3,4-Дигидрохиназолины являются структурным фрагментом природных алкалоидов, применяются в качестве строительных блоков для получения лекарственных препаратов, проявляют биологическую активность, в том числе противораковую и противовирусную. Известно три общих подхода для синтеза соединений этого ряда: а) из *o*-аминобензиламинов с альдегидами; б) из *o*-аминобензиламинов с нитрилами; в) из *N*-алкиланилинов. Несмотря на то, что эти методы удобны и эффективны, поиск новых стратегий синтеза 3,4-дигидрохиназолинов, включающих реакции, протекающие в мягких условиях с использованием легкодоступных реагентов, по-прежнему, актуален.



В продолжение наших работ по раскрытию синтетического потенциала перегруппировки Мамедова [1-3] были синтезированы производные 1,4-бензодиазепин-2-она **1** и изучено их поведение в реакциях с ацетоном в уксусной кислоте. Показано, что в этих условиях 1,4-бензодиазепин-2-оны под действием ацетона подвергаются перегруппировке с образованием новых бигетероциклических систем – 2-(хинолин-4-ил)-3,4-дигидрохиназолинов **2**, с хорошими выходами.

Список литературы

- [1] Hassner A., Namboothiri I. // Organic synthesis based on name reactions. Elsevier, 2012. 3th ed. P. 299.
 [2] Mamedov V.A. // Quinoxalines Synthesis, Reactions, Mechanisms and Structure, 1st ed.; Springer Int. Pub.: Switzerland, 2016.
 [3] Mamedov V.A, Zhukova N.A. // Synthesis. 2021. V. 53. P. 1849-1878.

Синтез нитродигидроиндено[1,2-а]флуоренкарбоксилатов
на основе алкил-3-бром-3-нитроакрилатов

Пилипенко И.А.¹, Пелипко В.В.¹, Байчурин Р.И.¹, Литвинов И.А.², Макаренко С.В.¹
¹Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

²Институт 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

Мостиковые трифенилены – дигидроинденофлуорены представляются перспективными соединениями для создания новых полупроводниковых материалов [1]. Алкил-3-бром-3-нитроакрилаты рассматриваются удобными исходными веществами в реакциях с СН-кислотами для получения карбоциклических продуктов – нитроциклопропанкарбоксилатов [2].

Нами осуществлен синтез оригинальных нитродигидроиндено[1,2-а]флуоренкарбоксилатов **3a,b** в результате успешно протекающего тандемного процесса взаимодействия алкил-3-бром-3-нитроакрилатов **1a,b** с представителем полициклических СН-кислот – [1,2'-биинденилиден]-1',3,3'(2H)-трионом (биндоном) **2** в присутствии избытка плавленного ацетата калия в растворе метанола при комнатной температуре (рис. 1).

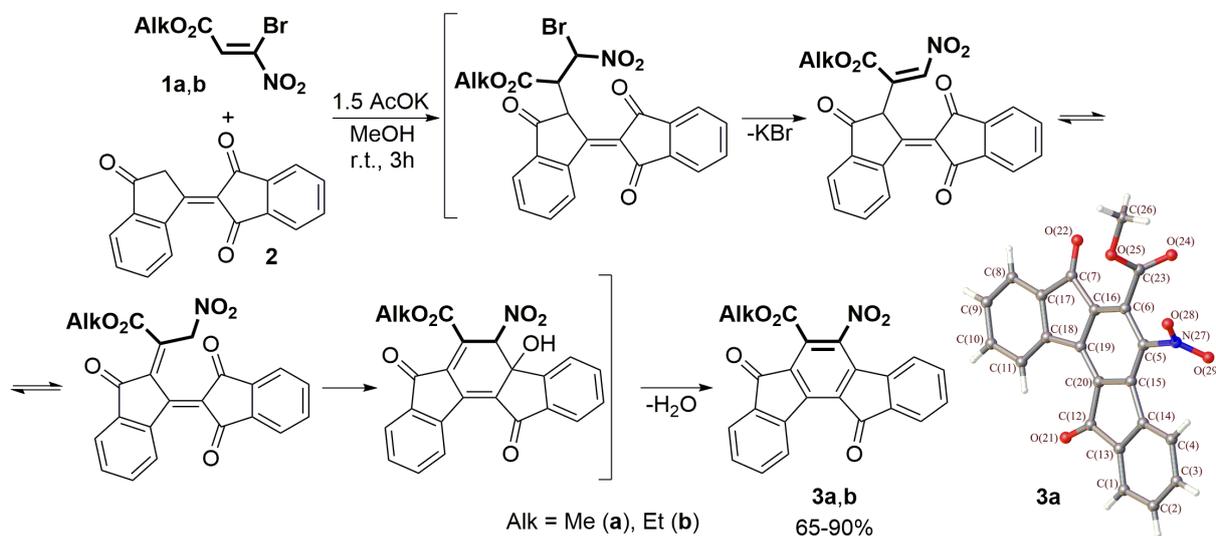


Рис. 1. Схема взаимодействия бромнитроакрилатов **1a,b** и биндона **2**

Строение полученных нитродигидроиндено[1,2-а]флуоренкарбоксилатов **3a,b** установлено на основании данных спектральных методов и на примере соединения **3a**, надёжно доказано методом рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

- [1] Romain M. et al. // Journal of Materials Chemistry C. 2015. Vol. 3. P. 5742-5753.
[2] Pelipko V.V. et al. // Mendeleev Communications. 2023. Vol. 33. P. 451-454.

Лабильные линкерные молекулы для использования в комбинированной терапии рака

Подплутова Е.А., Тихонов С.И.

Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия

E-mail: tihonov_s@mirea.ru

Разработка новых методов лечения рака требует понимания микроокружения опухоли для создания пролекарств, реагирующих на специфические условия вне раковой клетки, с целью увеличения селективности накопления. В данной работе были синтезированы молекулы содержащие аминоксидные и оксимные фрагменты между двух бензольных колец, чувствительные к значениям $pH < 7$. Для определения значения pH , при котором происходит расщепление молекулы на фрагменты, использовался метод спектрофотометрии. Анализ показал, что синтезированные вещества при снижении pH переходят из органической фазы в водную. Методом LCMS было показано содержание в водной фазе двух разных молекул. Для полученных молекул были определены значения pH разрыва, которые близки к физиологическим pH опухоли.[1] Это позволяет предположить, что использование подобных линкеров для связи химиотерапевтических агентов и векторных молекул для доставки может значительно повысить селективность накопления ХТ-агента в опухоли и снизить общую токсичность.

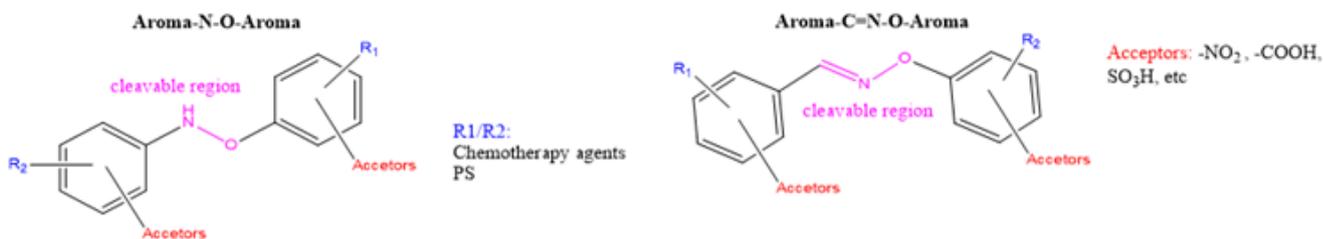


Рис. 1. Общая схема терапевтического агента

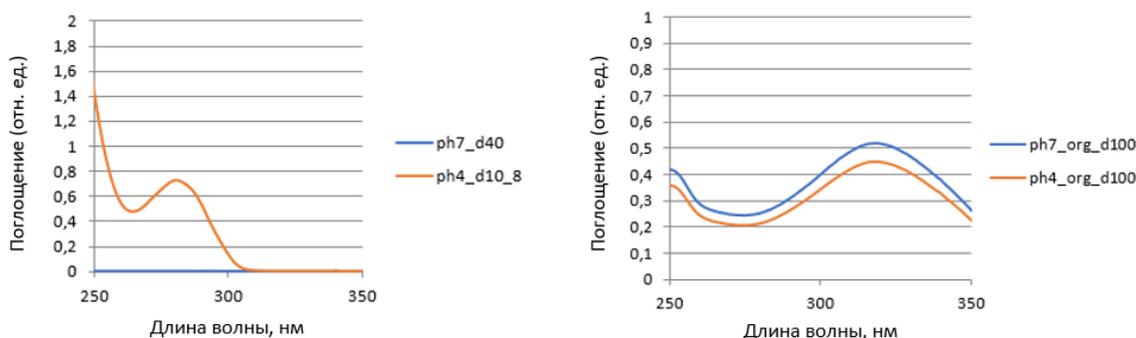


Рис. 2. Спектры поглощения водной и органической фаз при pH равном 7 и 4.

Список литературы

[1] Lipeng Qiu et al. // Acta Biomaterialia. 2014. №10. С. 2024-2035.

Пиразинопорфирины для эффективного фотокаталитического окисления сульфидов

Поливановская Д.А., Абдулаева И.А., Бирин К.П., Цивадзе А.Ю.
 Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
 Москва, Россия
 E-mail: dpolivanovskaya@mail.ru

Способность к фотоинициированной генерации активных форм кислорода определяет использование порфиринов в качестве фотосенсибилизаторов для различных приложений. Среди функциональных производных порфиринов пиразинопорфирины являются привлекательной платформой для создания гетерогенных фотокатализаторов, применение которых отвечает принципам зелёной химии. Разработанный в нашей лаборатории подход позволяет получать пиразин-аннелированные порфирины, содержащие различные терминальные функциональные группы [1]. При этом фотокаталитическая активность полученных фосфонат-замещённых пиразинопорфиринов в реакции окисления органических сульфидов в гомогенных условиях оказалась значительно выше известных аналогов. При облучении маломощным синим светодиодом (3 Вт) в присутствии крайне низких загрузок фотокатализаторов (от 0,0005 мол.%) достигалась конверсия сульфидов 90-100% (TON до 200000) при сохранении высокой селективности образования соответствующих сульфоксидов [2].

Также были предприняты попытки получения первых гетерогенных катализаторов на основе пиразинопорфиринов. Наличие якорных групп на периферии макроциклов позволило осуществить их иммобилизацию на поверхность инертных подложек (Схема 1). На основе одного из полученных материалов было показано сохранение фотокаталитической активности.

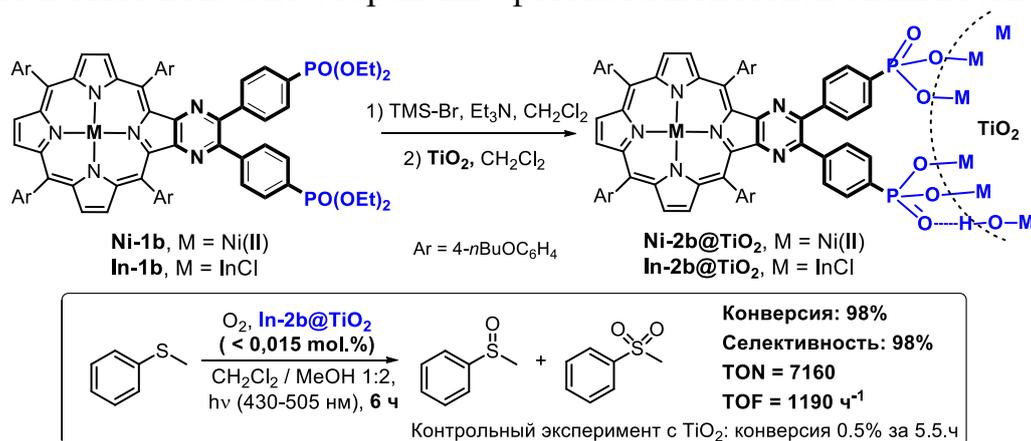


Схема. 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-23-00542).

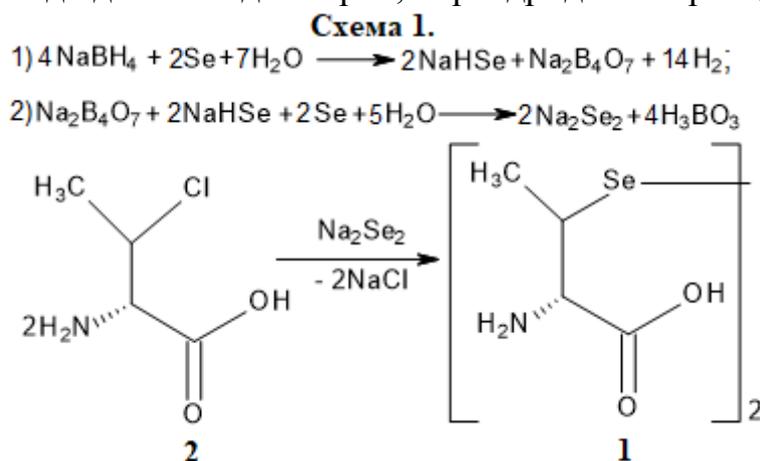
Список литературы

- [1] Abdulaeva I.A. et.al. // RSC Adv. 2020, 10(69), 42388-42399.
 [2] Polivanovskaya D.A. et.al. // J. Cat. 2022, 413, 342–352.

Особенности синтеза 3,3-диметил-*L*-селеноцистина

Полубояринов П.А., Кузнецова А.В., Сосновский Е.С.
 ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»,
 г. Пенза, Россия
 e-mail: poluboyarinovpavel@yandex.ru

Высокая биологическая активность 21-й протеиногенной аминокислоты *L*-селеноцистеина/селеноцистина и ее производных широко известны [1]. Наиболее простым и перспективным способом получения нового производного *L*-селеноцистина – 3,3-диметил-*L*-селеноцистина (**1**), является его синтез из (αS , βR)- α -амино- β -хлормасляной кислоты (**2**) и элементарного селена, восстановленного до диселенида натрия, боргидридом натрия (схема 1).



Для получения 3,3-диметил-*L*-селеноцистина, щелочной раствор (рН 9,0) (αS , βR)- α -амино- β -хлормасляной кислоты добавляли в раствор диселенида натрия и перемешивали в течение 14-16 часов.

Для выделения 3,3-диметил-*L*-селеноцистина, раствор подкисляли до рН 2, 6М HCl, пропускали через колонку с катионитом КУ-2-8 в H⁺-форме, и элюировали раствором аммиака. Полученный раствор концентрировали в вакууме и осаждали аминокислоту метанолом с добавлением 1-2% диэтилового эфира. Выход 55%, чистота 95% (ВЭЖХ), $[\alpha]_D^{20} = -103 \pm 3^\circ$, $c = 1\%$ в 1 М NaOH.

Показатель	3,3'-Диметил- <i>L</i> -селеноцистин M_r (C ₈ H ₁₆ N ₂ Se ₂ O ₄) = 362.15 г/моль
Спектр ¹ H-ЯМР (δ, м.д.,)	CH ₃ 1.31. (3H, д., J8 Гц, CH), 3.58-3.64 (1H м, CH (CH-NH ₃ ⁺)), 4.06. (1H, д, J7.25 Гц).
Спектр ¹³ C-ЯМР	18.2(CH ₃), 37.6 (CH), 57.7 (CH), 170.1 (COOH).

Список литературы

[1] Полубояринов П.А., Елистратов Д.Г., Швец В.И. // Тонкие химические технологии. 2019;14(1):5-24.

Разработка и синтез новых борсодержащих соединений для комбинированной терапии рака

Потапова Е.С.^{1,2}, Рогалева В.И.²

¹ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

² Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: e.s.potapova@mail.ru

Для некоторых видов рака, например, глиобластом, для которых проведение хирургического удаления трудно осуществимо, комбинирование бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) с химиотерапией является наиболее перспективным вариантом эффективного лечения. БНЗТ – это разновидность лучевой терапии, которая заключается в избирательном уничтожении клеток злокачественных тканей путём накопления в них стабильного изотопа бора-10 и последующего облучения тепловыми нейтронами. Несмотря на то, что стандартом в медицинской практике является БНЗТ с последующим за ней химиотерапевтическим воздействием, на данный момент не существует препаратов, которые бы объединяли в своей структуре кластер бора и химиотерапевтическое средство. Нами разработано и синтезировано соединение (рис. 1), включающее в себя борный кластер (ундекагидро-κ-лозо-додекаборат) и химиотерапевтический нуклеозид (гемцитабин). Последний является «золотым стандартом» химиотерапии и применяется в первой линии лечения некоторых видов рака. Для таргетной доставки в опухоль разработанное соединение содержит остаток малеимида, функциональную группу для ковалентного присоединения к опухоль-специфическому белку – человеческому сывороточному альбумину (ЧСА). Модификация малеимидом сульфгидрильных групп в ЧСА проходит в физиологических условиях с высокой эффективностью и скоростью реакции. Предполагается, что двойственная природа новых соединений позволит обеспечить комбинированное воздействие на клетки опухоли и повысит эффективность терапии. Дизайн нового соединения предусматривает программируемое высвобождение химиотерапевтического соединения в тканях опухоли за счёт кислотолабильной фосфамидной связи, гидролизующейся в лизосомах при попадании в клетку. Строение нового соединения подтверждено физико-химическими методами.

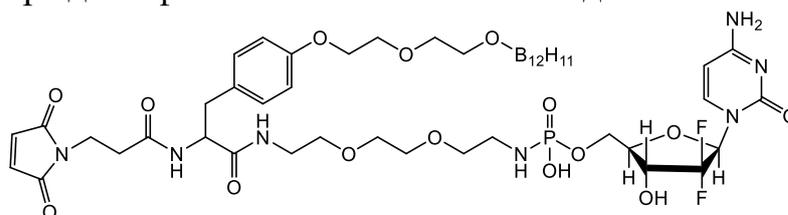


Рис. 1. Строение нового соединения для комбинированной терапии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХБФМ СО РАН № 121031300042-1.

Оксид кальция – эффективный катализатор многоразового использования для производства биодизеля

Потороченко А.Н., Гырдымова Ю.В.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st096921@student.spbu.ru

Практически все используемые сегодня энергоресурсы основаны на ископаемом углеводородном сырье, мировые запасы которого конечны, а добыча и переработка требуют значительных затрат и сопровождаются загрязнением окружающей среды. В рамках общемировой тенденции снижения углеродного следа актуальным является поиск альтернативных источников энергии, в частности, развитие технологий получения биодизеля. Биодизель представляет собой смесь метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), полученных из биомассы (растительного и животного сырья, отходов) путем реакции переэтерификации с метанолом в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора. Традиционные основные катализаторы, несмотря на высокую эффективность, являются невозобновляемыми и требуют дополнительной очистки биодизеля от своего присутствия. Целью нашей работы являлось исследование СаО как эффективного катализатора синтеза МЭЖК и изучение его рецикличности. В качестве источника СаО были использованы предварительно прокаленные при 600 °С отходы карбидного шлама. Полученный СаО (93 масс.%) в реакции метанолиза соевого масла обеспечивал выход биодизеля 96%. Установлено, что СаО сохраняет свою каталитическую активность в течение 9 циклов и обеспечивает выход биодизеля в диапазоне от 93 до 96% (рис. 1). Показано, что в качестве сырья может использоваться отработанное кулинарное масло с выходом биодизеля 96%.

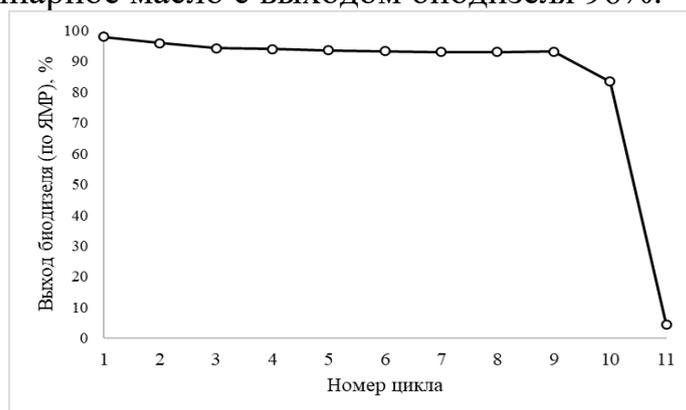


Рис. 1. Зависимость выхода биодизеля от цикла использования катализатора

Авторы работы выражают благодарность ресурсным центрам Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

Взаимодействие органоалюмоксанов с ацетилацетонатами магния и хрома

Похоренко А.С.¹, Щербакова Г.И.¹, Лебедь Ю.Б.^{1,2}

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений, Москва, Россия

²Институт ядерных исследований РАН, Москва, Россия

E-mail: anastasiyapohorenko@yandex.ru

Изучена соконденсация этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксанов с $(\text{acac})_2\text{Mg}$ и $(\text{acac})_3\text{Cr}$ в этиловом спирте и толуоле. Установлено, что взаимодействие компонентов при мольном отношении $\text{Al}/\text{Mg} = 2-150$ и $\text{Al}/\text{Cr} = 40-200$ и температуре $\sim 70^\circ$ протекает легко с образованием растворимых хромсодержащих магниюмоксаналюмоксанов. Вероятная структура основных олигомерных фрагментов которых представлена на рис. 1.

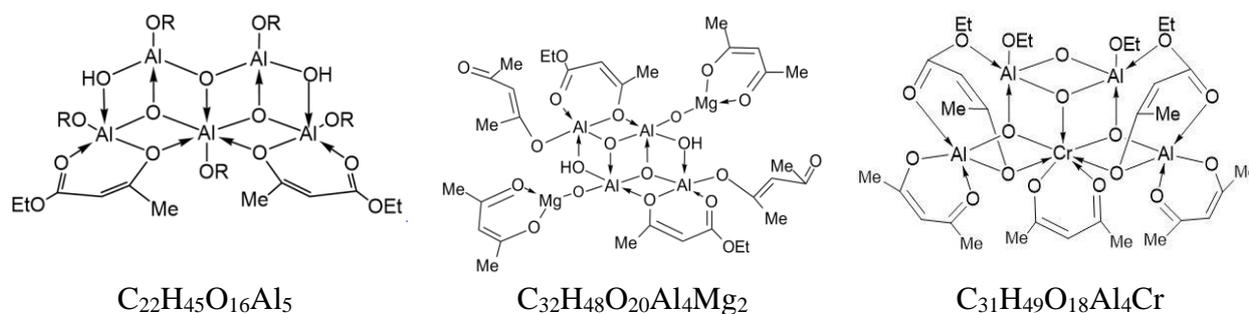


Рис. 1. Вероятная структура основных олигомерных фрагментов.

Показано, что введение большего количества $(\text{acac})_3\text{Cr}$ ($\text{Al}/\text{Cr} < 40$) приводит к тому, что, при охлаждении реакционной массы (прозрачный раствор фиолетового цвета) до комнатной температуры, выпадают фиолетовые кристаллы. По данным рентгеновского элементного микроанализа (СЭМ) кристаллов найдено мас. %: С – 56,83; О – 29,33; Mg – 0,24; Al – 0,84; Cr – 12,76. Вычислено для формулы $[\text{CH}_3(\text{O})\text{CCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_3\text{Cr}_{0,89}\text{Al}_{0,11}\text{Mg}_{0,03}$ мас. %: С – 52,11; Н – 6,08; О – 27,79; Mg – 0,21; Al – 0,86; Cr – 12,95.

Следовательно, не только хром может заменять алюминий в $(\text{acac})_3\text{Al}$ с образованием $\text{Al}_{0,916}\text{Cr}_{0,084}(\text{acac})_3$ [1], но и алюминий (и даже магний) может заменять хром в $(\text{acac})_3\text{Cr}$.

По данным РСА решетка моноклинная Р 2/m, $a=14.015(2)$, $b=7.530(1)$, $c=16.371(2)$, $\beta^\circ=99.035(0.011)$.

Список литературы

[1] Fahlman B.D., Bott S.G., Barron A.R. // Journal of Chemical Crystallography. 2000. V. 30. P. 65-67.

***N*-Арилирование 1,2,4-оксадиазин-5-онов солями гипервалентного иода**

Преснухина С.И.¹, Чуканова Е.А.¹, Метальникова Н.М.², Байков С.В.¹, Боярский В.П.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

²Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: sofipress1998@gmail.com

Диарилиодониевые соли являются сильными электрофильными реагентами, используемыми для *N*-арилирования аза-гетероциклов [1]. В данной работе представлен метод синтеза *N*-арил-1,2,4-оксадиазин-5-онов, основанный на медь-катализируемой реакции исходных 1,2,4-оксадиазин-5-онов с диарилиодониевыми солями. Исходные 1,2,4-оксадиазин-5-оны **3** были синтезированы из амидоксимов **1** и метилового эфира хлоруксусной кислоты **2** в системе ДМСО/*t*-BuONa [2]. Соединения **3** получены с умеренными выходами 42-68%.

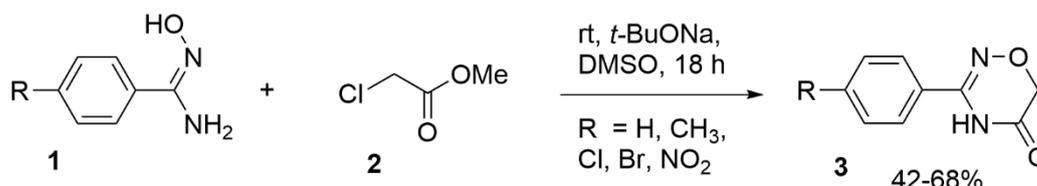


Схема 1. Синтез 1,2,4-оксадиазин-5-онов **3**.

Примеры *N*-арилированных 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 64-82%.

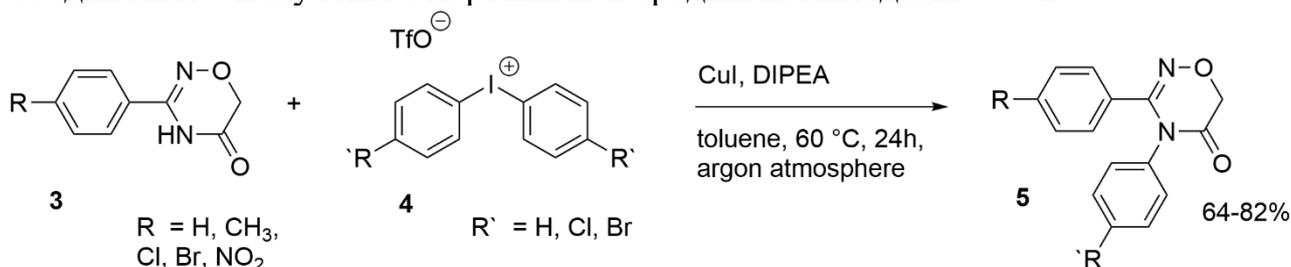


Схема 2. Синтез *N*-арил-1,2,4-оксадиазин-5-онов **5**.

Полученные соединения охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, масс-спектрометрии высокого разрешения, а структура нескольких продуктов установлена методом рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Мегагранта П220 (соглашение № 075-15-2021-585). Все физико-химические измерения проводились в Научном парке Санкт-Петербургского государственного университета.

Список литературы

- [1] Soldatova, Natalia S., et al. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2021, 363, 14, 3566;
[2] Presnukhina, Sofia I. et al. *Molecules* 2022, 27, 7508.

Использование реакции гидротииолирования в синтезе производной арилбороновой кислоты

Прилепо Д.Е.^{1,2}, Манохина Е.А.^{1,3}, Анисимов А.А.^{1,3},
Дроздов Ф.В.^{1,3}, Музафаров А.М.¹

¹Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет, Москва, Россия

³Тулский государственный педагогический университет, Москва, Россия

E-mail: dprilepo123@yandex.ru

Арилбороновые кислоты и их производные представляют собой важную группу соединений из-за их широкого применения в органическом синтезе, катализе, супрамолекулярной химии и материаловедении [1]. Удобным методом модификации органических веществ является реакция радикального тииолирования, которая за счет малого количества побочных продуктов и наличия коммерчески доступных тиолсодержащих органических производных является популярным в химии способом синтеза новых соединений [2]. Целью данной работы было изучение возможности проведения реакций гидротииолирования с производными арилбороновых кислот, что с учетом их свойств может дать разнообразные межмолекулярные взаимодействия и высокую функциональную способность, позволив, в зависимости от присоединенного тиола, изменять свойства сорбентов хроматографических колонок, различных поверхностно-активных веществ, покрытий и смазок. В ходе реакций гидротииолирования с разными тиолами была изучена реакционная способность соединения **1**, подобраны время и растворитель, изучена необходимость использования фотоинициатора, а также с помощью методов ЯМР (¹H, ¹¹B, ¹³C, ²⁹Si), ИК и масс-спектрологии установлены структуры продуктов. После этого с группы бороновой кислоты серосодержащих производных соединения **1** снималась этиленгликолевая защита, что в дальнейшем позволит изучать свойства уже непосредственно производных арилбороновых кислот.

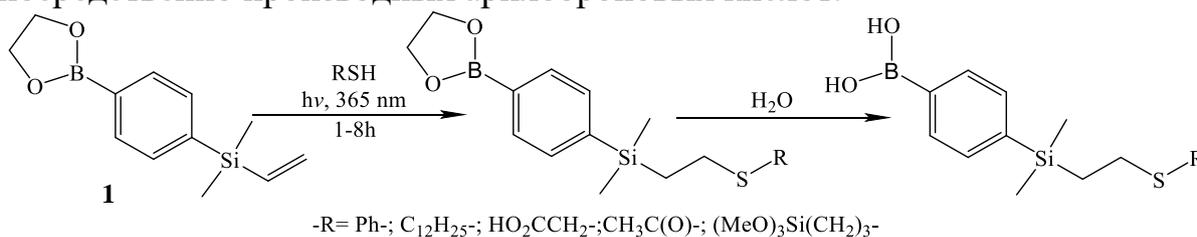


Рис. 1. Схема реакций с соединением **1**

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ в рамках реализации ТГПУ им. Л.Н. Толстого программы «Приоритет 2030», согласно договору № 073-03-2023-030/2

Список литературы

- [1] Manokhina E., Anisimov A., Drozdov F., Tukhvatshin R., Peregudov A., Aksenova S., Muzafarov A., *J. Org. Chem.*, 2023, 88, **13**, 8583–8599;
[2] Krizhanovskiy I., Temnikov M., Kononevich Y., Anisimov A., Drozdov F., Muzafarov A., *Polymers*, 2022, 14(15), 3079.

Новые смешанно-лигандные октаэдрические кластерные комплексы молибдена

Пронин А.С.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
Россия*

E-mail: pronin@niic.nsc.ru

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена в общем виде можно представить следующим образом: $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^{2-}$, где X = Cl, Br, I – внутренние лиганды, L – внешние органические или неорганические лиганды. Благодаря яркой люминесценции в красной и ближней инфракрасной областях спектра и сопутствующей способности фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода эти соединения и материалы на их основе потенциально могут быть применимы в качестве агентов для биовизуализации и фотодинамической терапии, антибактериальных и противовирусных препаратов, а также во многих других областях. Однако большинство известных в настоящее время комплексов молибдена нерастворимы в воде или подвергаются гидролизу в водном растворе, что препятствует их применению в биологии или медицине.

В ходе данной работы путем взаимодействия соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ с цианидом натрия в метаноле при 120 °С был получен октаэдрический смешанно-лигандный кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_4(\text{OMe})_2]$. Он растворим во многих органических растворителях и, что более важно, в воде. Также его особенность заключается в том, что это одно из первых кластерных соединений молибдена, которое не гидролизуется в водном растворе, благодаря чему, потенциально может быть применимо в биологии и медицине.

Показано, что при взаимодействии полученного кластерного аниона $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_4(\text{OMe})_2]^{2-}$ с цианатом натрия (NaOCN), азидом натрия (NaN_3) и бензотриазолом (1Н-ВТА) метилат-ионы замещаются на OCN^- , N_3^- и ВТА^- соответственно, в то время как цианидные лиганды остаются координированными к кластерному ядру. В результате были выделены новые смешанно-лигандные кластерные комплексы молибдена в виде солей $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_4(\text{OCN})_2]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]$ и $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_4(\text{ВТА})_2]$.

Для метилатного и азидного комплексов, которые были переведены в натриевые соли $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_4(\text{OMe})_2]$ и $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]$, проведены первичные биологические эксперименты на клетках, и определена темновая и фотоиндуцированная токсичность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-73-01098).

Ферроценсодержащие лиганды на основе салицилового альдегида: синтез и получение координационных производных 14-й группы

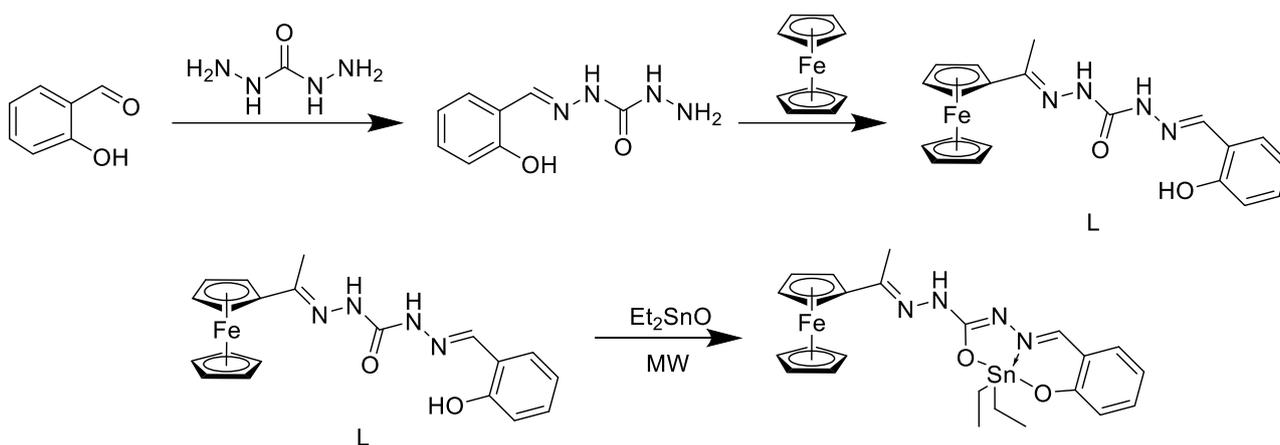
Прошутинская В.Ю.^{1,2}, Крылова И.В.¹, Егоров М.П.¹, Сыроешкин М.А.¹

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

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

E-mail: lasselanta13@gmail.com

Интерес к химии ферроцена обусловлен тем, что стабильные, нетоксичные, обладающие хорошими окислительно-восстановительными свойствами координационные производные ферроцена, используются в катализе [1], [2], разработке материалов для молекулярной электроники [1] и при получении новых биологически активных соединений [2]. Значительный интерес был проявлен к ферроценсодержащим имидам в качестве лигандов для производных переходных металлов и металлов главной подгруппы [2].



В настоящей работе нами были получены новые ассиметричные лиганды на основе карбогидрида, содержащие ферроценовый и салициловый фрагменты. Данные соединения были с успехом применены для синтеза координационных производных металлов 14-й группы. Все полученные вещества охарактеризованы основными физико-химическими методами, включая РСА. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-73-10234-П).

Список литературы

- [1] Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Bellan E.V., Smolyaninov I.V., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Berberova N.T., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 6774–6784.
 [2] Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I. // *Molecules* 2022. V. 27. 3928.

Синтез спироциклических барбитуратов реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием аллоксана и малеимидов

Пузырьков А.А.¹, Степаков А.В.^{2,3}, Попова Е.А.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: artur.puzyrkov@yandex.ru

Барбитураты – группа биологически активных гетероциклических соединений, берущая свое начало в 1902 году, когда Адольф Байер впервые синтезировал барбитуровую кислоту. В настоящий момент известно более 5000 фармакологически активных соединений, содержащий в своем составе фрагмент барбитуровой кислоты [1]. В данной работе мы представляем метод синтеза спироциклических производных барбитуровой кислоты с помощью реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения (Рис.1): в качестве 1,3-диполя в данном процессе выступает азометин-илид, образующийся *in situ* из аллоксана и *L*-пролина, а диполярофилом является малеимид. Выход продуктов варьируется от 10 до 72%. Структура полученных соединений была доказана с помощью ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, и рентгеноструктурного анализа (Рис. 1).

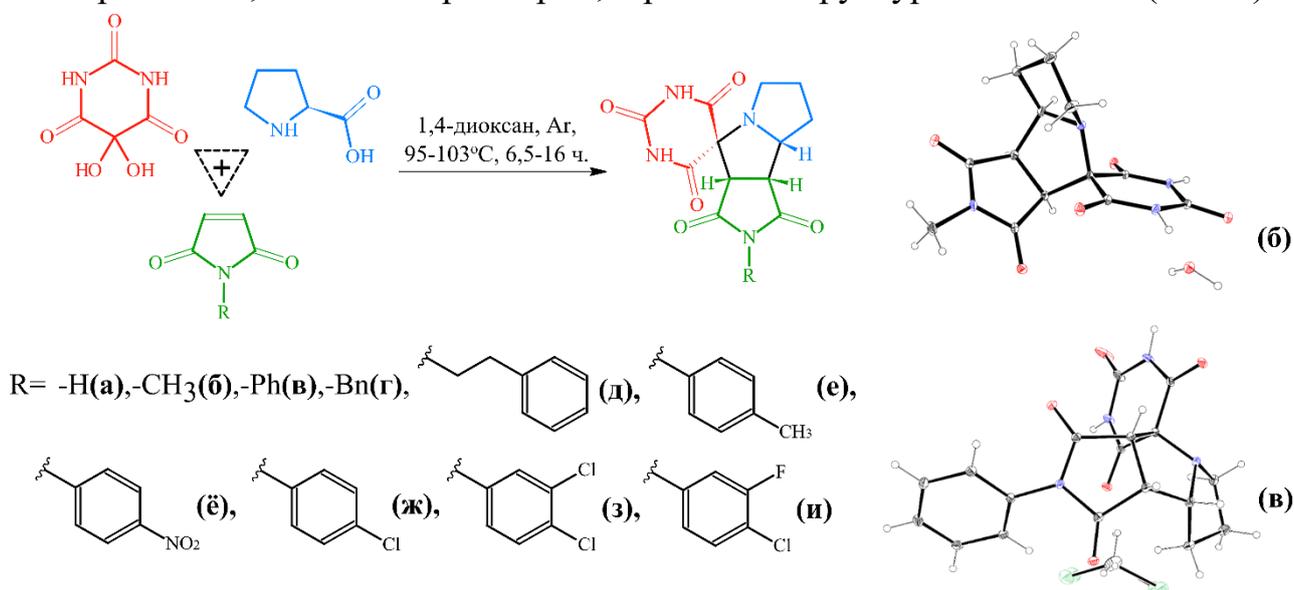


Рис. 1. Схема реакции синтеза спиробарбитуратов, структуры соединений б и в по данным РСА

Список литературы

[1] Szostak M., Sautier B., Spain M., Procter D.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 12559.

Модификация природных хлоринов с использованием реактива Вуллинса

Романенко А.Р., Нурманова А.Р., Ефимова В.И., Погорилый В.А., Грин М.А.
 Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия
 E-mail: roar2001@mail.ru

Фотосенсибилизаторы (ФС) хлоринового ряда просты в получении, не проявляют темновой токсичности и обладают выраженным поглощением в красной области видимого спектра. Введение атомов халькогенов в молекулу природных хлоринов приводит к изменению спектральных характеристик. Введение атома селена может дезактивировать внутриклеточный глутатион в опухолевой клетке, что приводит к большей выработке активных форм кислорода (АФК) и увеличению эффективности фотодинамической терапии (ФДТ) [1].

Ранее нашей научной группой были синтезированы и охарактеризованы тиокарбонильные хлорины. В данной работе был впервые получен селенокарбонильный природный хлорин (рис.1).

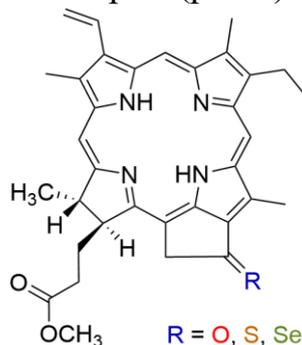


Рис. 1. Природные халькоген карбонильные хлорины.

Результатом данной работы является получение потенциального ФС, обладающего улучшенными фотофизическими и фотоиндуцированными свойствами для ФДТ, благодаря введению атома халькогена в тетрапиррольную структуру.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSFZ-2023-0004).

Список литературы

[1] Hou W., Xu H. //Journal of Medicinal Chemistry. – 2022. – V. 65. – №. 6. – P. 4436-4456.

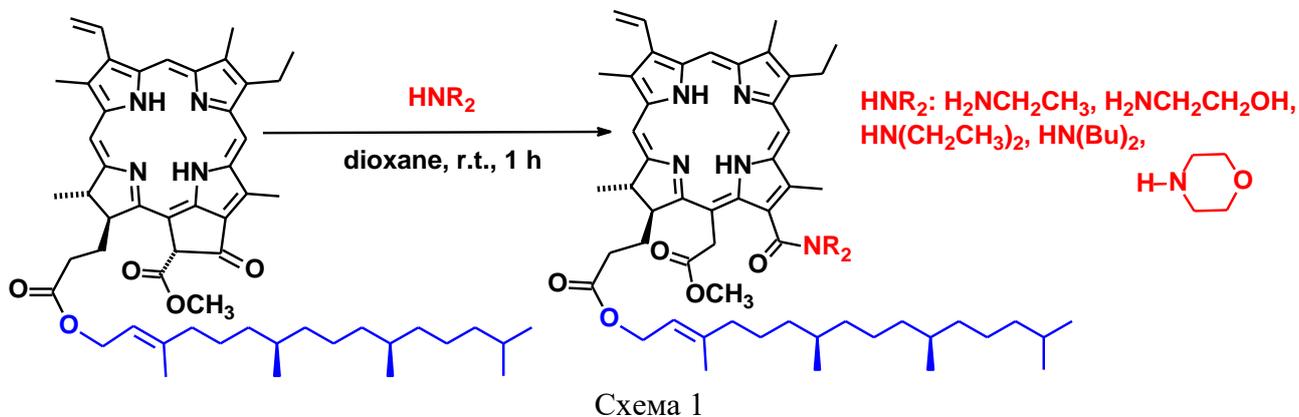
Превращения феофитина а под действием аминов в среде диоксана

Рыльченко Е.П.¹, Белых Д.В.²

¹Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина,
Сыктывкар, Россия

²Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской
академии наук, Сыктывкар, Россия
E-mail: r12elena81@gmail.com

Хлорофилла *a* и его производные интенсивно используются для синтеза новых фотосенсибилизаторов медицинского назначения в качестве фотосенсибилизаторов медицинского назначения [1]. Размыкание экзоцикла феофитина *a* его аналогов под действием аминов является ключевой стадией в ряде синтезов. В то же время эта реакция имеет ряд ограничений, связанных как с реакционной способностью аминов, так и с растворимостью реагирующих веществ. В связи с этим в настоящей работе взаимодействие ряда аминов с феофитином *a* в диоксане. Показано, что в результате реакции образуются соответствующие 13-амидные производные хлорина *e*₆ (схема 1). Строение полученных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии.



Список литературы

[1] Пылина Я.И., Худяева И.С., Белых Д.В. // Макрогетероциклы 2022. Т. 15. №1. С. 25-33.

Синтез и биологическая активность молекул SNIPER на основе кабозантиниба

Рысина Ю.Д.¹, Сачкова А.А.¹, Щегравина Е.С.¹, Федоров А.Ю.¹,
Свирщевская Е.В.²

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

²Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А.
Овчинникова РАН, Москва, Россия
E-mail: rysina_yul@mail.ru

Молекулы SNIPER (Specific and Nongenetic IAP-dependent Protein ERasers) включают в себя 2 блока: один, нацеленный на целевой белок, другой – на белки-ингибиторы апоптоза (IAP). Оба белка играют существенную роль в процессах онкогенеза, способствуя выживанию и росту опухоли. Благодаря одновременной деградации патогенного белка и снижению активности IAP эффективность лечения онкологических заболеваний может в разы возрасти. В ходе работы было синтезировано деметилированное производное кабозантиниба в качестве первого фрагмента, связывающегося с целевым белком, и ингибиторы IAP на основе пептидомиметиков в качестве фрагмента для связывания с E3-лигазами. Кроме того, определена антипролиферационная активность всех полученных соединений. Для наиболее перспективного IAP-лиганда оценено влияние на клеточный цикл на клетках HaCaT, а для молекул SNIPER проведена оценка связывания с целевым белком с-Met методом Western Blott.

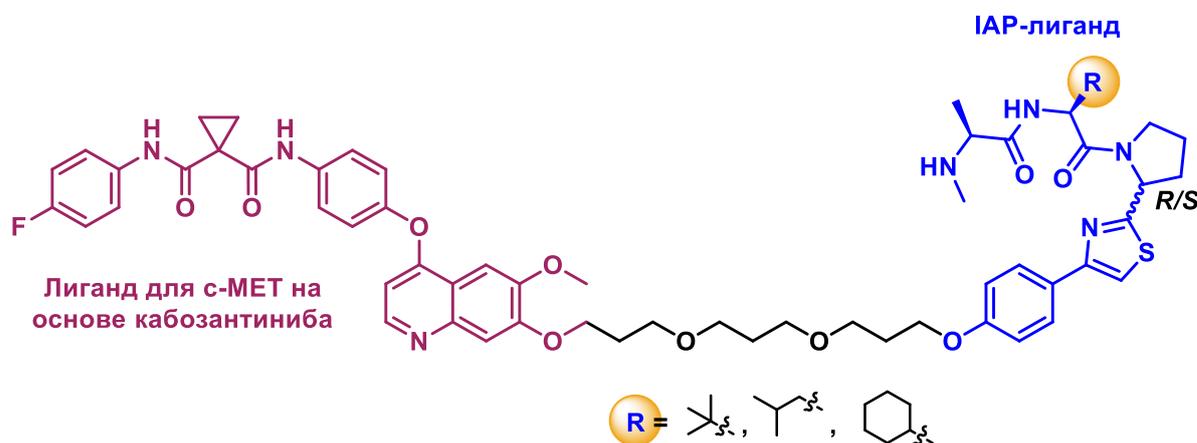


Рис. 1. Полученные молекулы SNIPER.

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

Октаарилзамещенные комплексы порфиразина и корролазина с кремнием(IV)

Рычихина Е.Д.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: katyarychikhina@gmail.com

За последние годы интерес к Si(IV) комплексам фталоцианинов и их аналогов значительно возрос. Это обусловлено сравнительно простой процедурой их получения, а также способностью кремния координировать один или два аксиальных лиганда, модификация которых позволяет регулировать растворимость, фотохимические и фотофизические свойства этих соединений для их применения в фотомедицине, органической фотовольтаике, фотокатализе, полупроводниковых приборах и др. [1]. В данной работе как методом темплатной тетрамеризации [2] так и комплексообразованием были получены Si(IV) комплексы октаарилзамещенных порфиразинов ((HO)₂SiPzAr₈) (Ar=Ph, ^tBuPh). В случае октафенилпроизводного реакция тетрамеризации соответствующего дииминоимида сопровождается образованием необычного продукта хлоринового типа, структура которого определена с помощью РСА (SiPzPh₁₀). Обработка (HO)₂SiPzPh₈ трипропилхлорсиланом в присутствии Mg в пиридине приводит к сжатию макроцикла и образованию комплекса корролазина (Pr₃SiO)SiCzPh₈. Сульфохлорирование фенольных фрагментов с последующим гидролизом приводит к образованию водорастворимых сульфированных производных (HO)₂SiPz(PhSO₃H)₈ и (HO)SiCz(PhSO₃H)₈. В докладе обсуждаются спектральные, электрохимические, а также кислотно-основные свойства полученных соединений, рассматриваются перспективы их применения в качестве фотосенсибилизаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-53-26004.

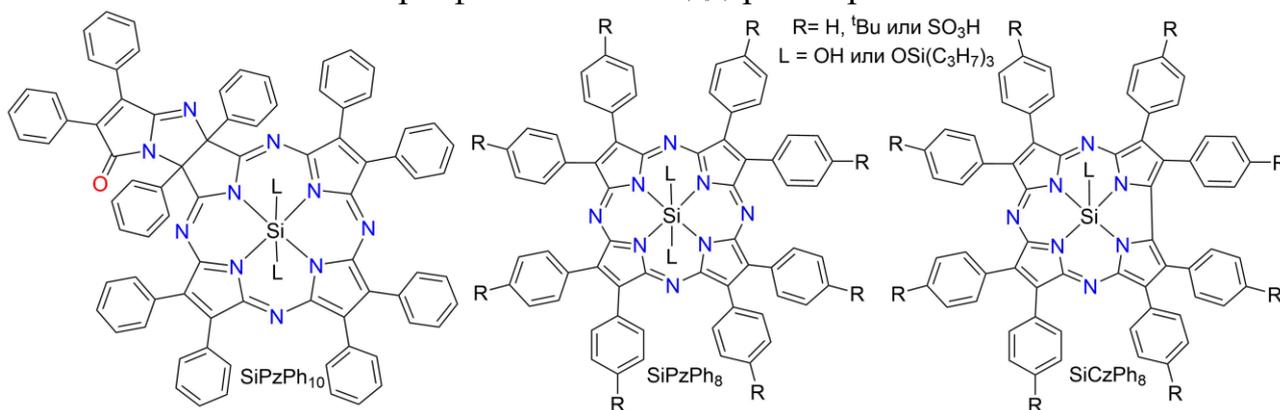


Рис. 1. Структуры Si(IV) комплексов

Список литературы

- [1] Mitra K., Hartman M.C.T. // *Org. Biomol. Chem.* 2021. V. 19. P. 1168.
[2] Rychikhina E.D. et al // *Dalton Transactions.* 2023. V. 52. PP. 6831 – 6840.

Получение аминакапронитрила аминированием капролактама

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

Капролактама – многотоннажный продукт химического производства в Российской Федерации, который получают из циклогексана или бензола.

Преобразование капролактама в аминакапронитрил имеет большое значение, так как последний важен в качестве промежуточного продукта для получения соответствующего диамина путем гидрирования. Кроме того, промышленное внимание привлекает прямое получение найлона-6 из мономера аминакапронитрила в качестве альтернативного сырья, что дает значительный выигрыш в потреблении энергии и ресурсов, а также сокращает образование отходов [1].

Реакцию получения аминакапронитрила из капролактама проводят в жидкой или в газовой фазе, последний способ является предпочтительным. Пары капролактама и газообразного аммиака смешивают и пропускают через слой катализатора.

Экспериментально доказана возможность получения аминакапронитрила из капролактама в стальном реакторе проточного типа длиной 1 м и диаметром 0,015 м, который заполнен цеолитом СаХ в качестве насадки (150 см³). Процесс проводят при температуре 300÷400 °С и атмосферном давлении. При этом капролактама предварительно расплавляют в испарителе и выдувают его пары над жидкостью потоком аммиака с расходом 0,4÷1,6 л/мин. Селективность по аминакапронитрилу составляет 98 %. Конверсия капролактама в данных условиях 68 %.

Еще одним вариантом исполнения предлагаемого способа является не испарение твердого капролактама, а его растворение в бензоле. При этом в реактор подается 40 % раствор капролактама и газифицируется непосредственно в реакторе. Такой способ позволяет избавиться от длительного нагревания капролактама и избежать его осмоления или полимеризации, но уменьшает производительность установки.

Предлагаемые способы получения аминакапронитрила были реализованы на опытных установках лабораторного масштаба.

Список литературы

[1] Dijk, van, A. J. M. // Technische Universiteit Eindhoven. 2006. 117 p.

Синтез сложных эфиров некоторых ацетиленовых спиртов

Саматов С.Б.¹, Зиядуллаев О.Э.², Бойтемиров О.Э.³, Абдурахманова С.С.³

¹Университет экономики и педагогики, г. Карши, Узбекистан

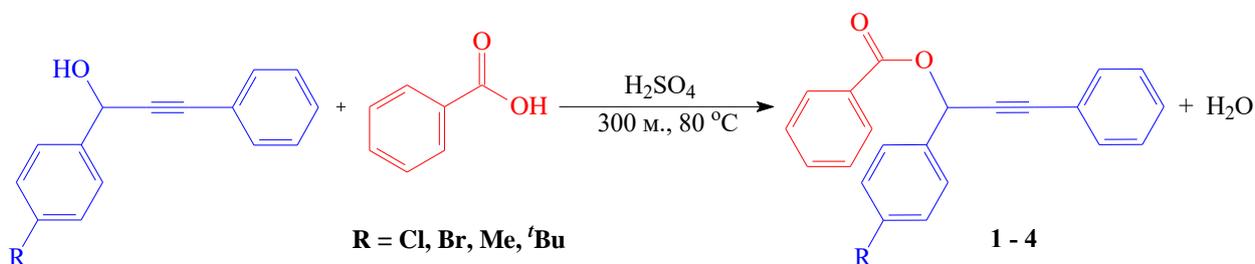
²Чирчикский государственный педагогический университет, г. Чирчик, Узбекистан

³Национальный университет Узбекистана, г. Ташкент, Узбекистан

E-mail: sanat10011990@mail.ru

Заместители различной природы в молекуле ацетиленовых спиртов и наличие подвижного активного водорода в нетрехвалентной гидроксильной группе обеспечивают разнообразие их химических превращений [1]. Такие соединения структурно важны для синтеза различных биологически активных веществ и природных соединений [2]. В результате соединения ацетиленовых соединений с природными соединениями, полученными из таких растений, как *Ferula communis* [3] и *Penicillium* [4], образуются вещества, обладающие высокой биологической активностью, и эти средства применяются в борьбе с различными патологическими заболеваниями, заболеваниями центральной нервной системы, инфарктом миокарда и болезнью Huntington [5].

В данной работе синтезированы сложные эфиры реакцией этерификации ацетиленовых спиртов в присутствии бензойной кислоты. В качестве объекта исследования были выбраны следующие ацетиленовые спирты: 1-(4-хлорфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1, 1-(4-бромфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1, 3-фенил-1-п-толилпропин-2-ол-1 и 1-(4-(трет-бутил)фенил)-3-фенилпропин-2-ол-1.



Процесс проводили в присутствии концентрированного катализатора H_2SO_4 в растворе бензола. В результате реакций этерификации были синтезированы соответствующие сложные эфиры со следующими выходами: **1**-81%, **2**-73,1%, **3**-79%, **4**-89%.

Литература

- [1] Зиядуллаев О.Э. // Химия и химическая технология. 2012. Т. 3. С. 32-43.
 [2] D.S. Ryabukhin, A.V. Vasilyev. // Russ. Chem. Rev. 2016. Т. 85. С. 637-665.
 [3] Q. Yang, L.H. Zhou, W. Wu, W. Zhang, N. Wang. // RSC Adv. 2015. Т. 5. С. 78927.
 [4] J. Moreau, C. Hubert, J. Batany, L. Toupet. J. Org. Chem. 2009. Т. 74. 8963.
 [5] A. Garcia, D. Borchardt, M. J. Marsella. J. Am. Chem. Soc. 2009. Т. 131. 16640.

Фталоцианинаты Mg(II) и Zn(II), содержащие пиперазиновые фрагменты: синтез и исследование физико-химических свойств

Сарвин И.А.¹, Ерзунов Д.А.¹, Вашурн А.С.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

E-mail: sarvin2002@mail.ru

Интенсивное поглощение в видимой области спектра, перспективные флуоресцентные свойства, широкий простор в модификации периферических положений макроциклического кольца, генерация синглетного кислорода, высокая термическая и химическая стабильность заставляет макрогетероциклические соединения фталоцианинового типа привлекать к себе внимание со стороны ученых.

Более широкое применение металлофталоцианинов ограничено их низкой растворимостью в водных средах. Введение в структуру пиперазиновых фрагментов позволяет в дальнейшем придать растворимости комплексу за счет перевода атомов азота в катионную форму.

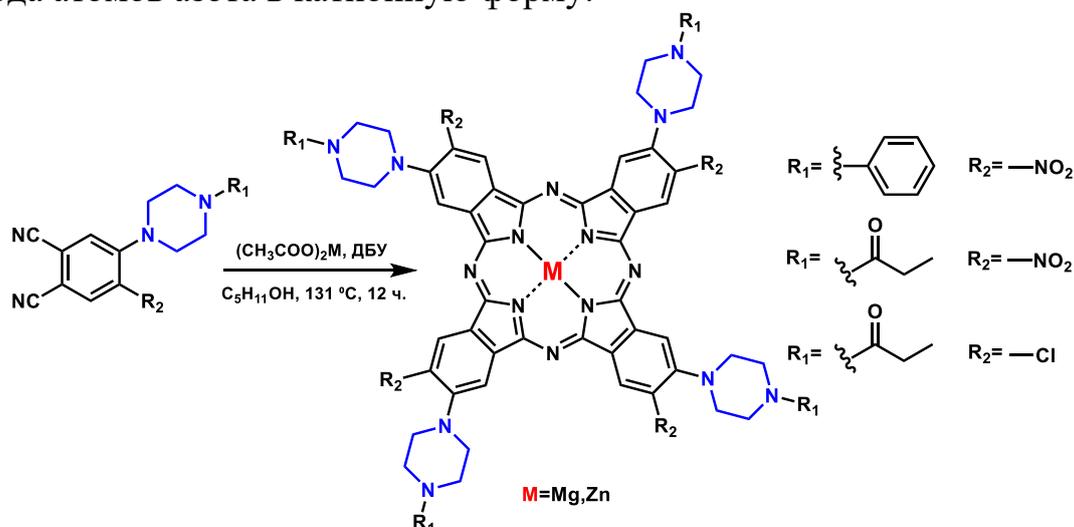


Схема 1. Синтез пиперазин-замещенных комплексов магния и цинка

В настоящем исследовании нами выполнен синтез комплексов Mg(II) и Zn(II) с фталоцианинами, содержащими пиперазиновые фрагменты. Исследование спектральных и фотофизических свойств проводилось в различных органических средах. Показано, что введение в структуру дополнительного ароматического фрагмента, связанного с азотом пиперазинового фрагмента, приводит к значительному снижению флуоресцентной активности данных комплексов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 22-73-10158.

Тандемный катализ на основе пиразолидониевых солей и кислот Льюиса

Сафинская Я.В., Ильин М.В., Болотин Д.С.

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st095079@student.spbu.ru

Высокая каталитическая активность доноров галогенных связей открыла возможность для их применения в гомогенном органокатализе. Тем не менее, металлокомплексные катализаторы по-прежнему используются во многих органических реакциях. Сочетание полезных свойств металлосодержащих кислот Льюиса и доноров галогенных связей открывает широкие возможности к использованию тандемного катализа.

В данном исследовании впервые был изучен тандемный катализ донорами галогенной связи — **Cat1**^{OTf}–**Cat4**^{OTf} и кислотой Льюиса — AgOTf (**Рис. 1**). Было показано, что изученные тандемные каталитические системы обладают меньшей активностью чем, доноры галогенных связей и трифлат серебра(I), взятые по отдельности, однако добавки серебра(I) приводят к стабилизации органокатализатора в условиях реакции.

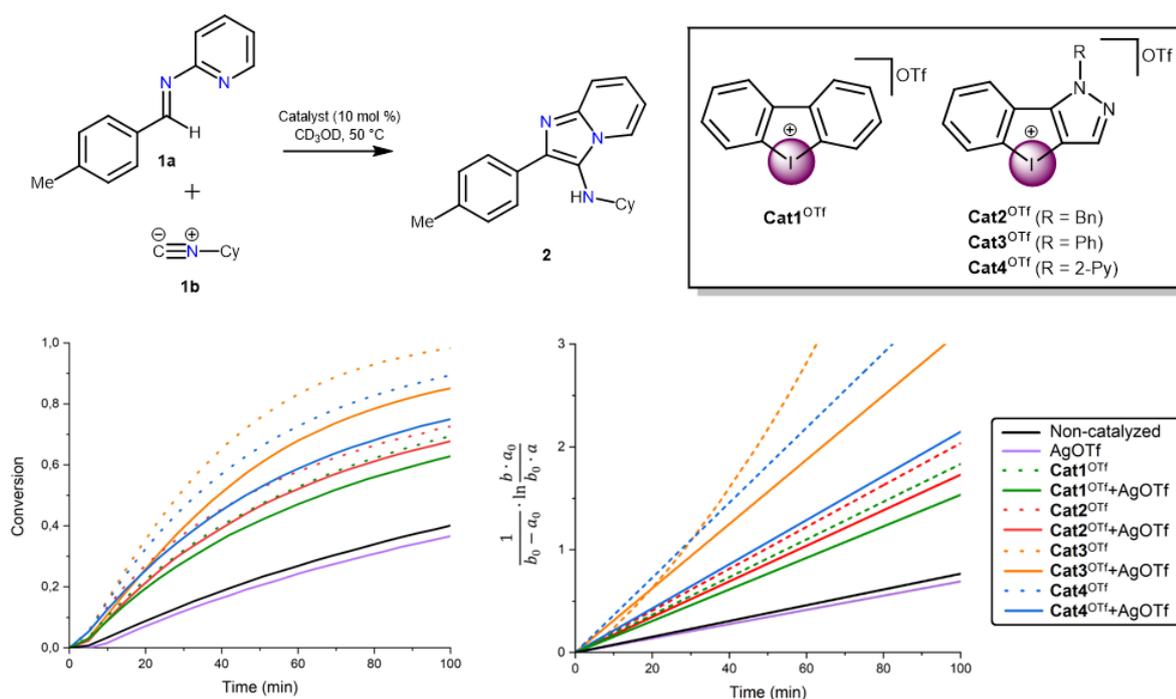


Рис 1. Каталитическая активность иодониевых солей **Cat1**^{OTf}–**Cat4**^{OTf} и их комплексов с AgOTf

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00091) и Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 101746143).

Ионные жидкости как перспективные антимикробные агенты

Сейткалиева М.М., Вавина А.В., Анаников В.П.

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

E-mail: S_marina@ioc.ac.ru

Продолжающееся в последние десятилетия чрезмерное использование антимикробных агентов обусловило появление устойчивых к антибиотикам микроорганизмов, в том числе супербактерий. Это приводит к значительному уменьшению эффективности доступных в настоящее время антибиотиков. Получение новых противомикробных соединений является важной и актуальной задачей.

Ионные жидкости (ИЖ), соли, состоящие из органических катионов и анионов, с низкой температурой плавления, демонстрируют большие перспективы в качестве антимикробных агентов. [1] Структурное разнообразие и различная биологическая активность ИЖ открывает широкие возможности для разработки новых типов биоцидов. Использование природных соединений для синтеза ИЖ позволяет получить значительные экологические и экономические преимущества. [2]

Нами были синтезированы новые антимикробные агенты на основе катионов имидазолия, пиридиния, четвертичных соединений аммония и жирных кислот. [3] Для полученных ИЖ были исследованы антимикробная активность по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям и цитотоксичность по отношению к линии человеческих клеток (клетки эмбриональной почки человека). Были определены зависимости биологической активности полученных соединений от природы катиона, аниона и количества длинноцепочечных алкильных заместителей. Показано, что синтезированные соединения обладают биологической активностью, сравнимой с известными антимикробными препаратами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-10262)

Список литературы

- [1] Vereshchagin A.N., Frolov N.A., Egorova K.S., Seitkalieva M.M. and Ananikov V.P. // *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 6793.
- [2] Seitkalieva M.M., Vavina A.V., Posvyatenko A.V., Egorova K.S., Kashin A.S., Gordeev E.G., Strukova E.N., Romashov L.V., Ananikov V.P. // *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9, 9, 3552-3570
- [3] Сейткалиева М.М., Вавина А.В., Струкова Е.Н. // Доклады Академии Наук серия химическая, 2023

Изучение реакционной способности индолохинолизидинов

Селютина А.Е.¹, Левицкая Д.Д.¹, Куликова Л.Н.¹¹Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия

E-mail: nastya.selyutina23@gmail.com

β -Карболины являются природными алкалоидами и содержатся в тканях растений и животных. Производные β -карболинов обладают широким спектром биологической активности, что делает перспективным синтез веществ данного класса.

Ранее уже сообщалось о методах синтеза индолохинолизидинов **1a-e** с использованием активированных алкинов [1]. Механизм реакции состоит из двух этапов – присоединение по Михалю и дальнейшая циклизация Пикте-Шпенглера. Нами было изучено взаимодействие индолохинолизидинов с активированными алкинами, в результате которого образуются соединения **2a-f**.

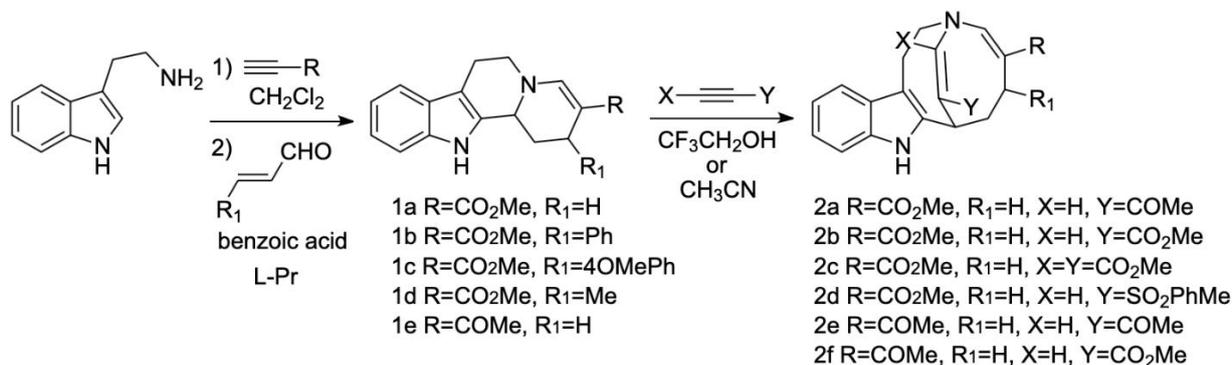


Схема 1. Синтез индолохинолизидинов с использованием активированных алкинов.

Список литературы

[1] Wu, X., Dai, X., Fang, H., Nie, L., Chen, J., Cao, W. and Zhao, G. // Chem. Eur. J. 2011. T. 17. C. 10510-10514.

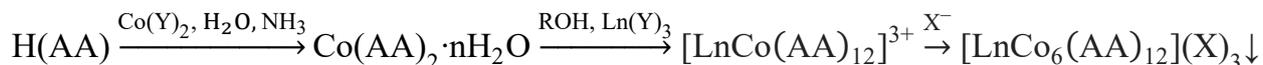
Синтез и исследование полиядерных 3d-4f гетерометаллических комплексов РЗЭ с кобальтом(II) и аминокислотами

Семешкина Д.Д., Цымбаренко Д.М., Долженко В.Д.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail: semeshkina.d@gmail.com

Гетерометаллические комплексы, содержащие 3d и 4f-элементы, привлекают большой интерес исследователей благодаря их уникальным оптоэлектронным и магнитным свойствам. Среди лигандов, используемых для синтеза таких соединений, особое место занимают природные аминокислоты ввиду их доступности и присутствия в их структуре донорных атомов двух типов: более «мягкого» азота, имеющего сродство к двухвалентным 3d-металлам, и более «жесткого» кислорода, имеющего сродство к лантаноидам. Известно большое число комплексов со структурой $\{LnM_6\}$ для $M = Cu, Ni, Co$, среди которых наименее широко представлены комплексы кобальта из-за его склонности к окислению в растворе. В рамках настоящей работы предложен новый подход к синтезу таких комплексов с высоким выходом, соответствующий следующей схеме:



где $Y^- = NO_3^-$ или Cl^- ; $X^- = PF_6^-, ClO_4^-, Cl^-, I^-, NO_3^-, BF_4^-$; $ROH = MeOH, EtOH, i-PrOH$, $AA^- = Phe^-, Ile^-, Leu^-$.

Успешно получен и охарактеризован методами РСА, РФА, ИК, ЭСДО и ИСП-МС ряд соединений состава $[LnCo_6(AA)_{12}](X)_3$ с L-лейцином, L-изолейцином и L-фенилаланином. Раствор комплексного катиона $[LnCo_6(Leu)_{12}]^{3+}$ в метаноле дополнительно исследован методом полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения, это позволило подтвердить существование в растворе той же полиядерной формы (рис. 1), что и в кристаллической структуре, что даёт право изучать особенности образования и устойчивости к окислению этой формы в спиртовых растворах.

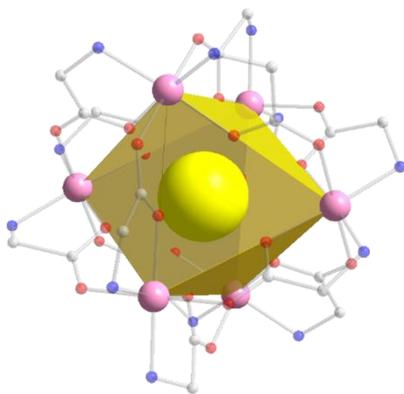


Рис. 1. Строение комплексного катиона $[LnCo_6(AA)_{12}]^{3+}$.

Комплексы металлов на основе лигандов ONO- и SNS-типов: получение, структура, каталитическая активность

Серова В.А.^{1,2}, Лыков А.В.^{1,2},

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

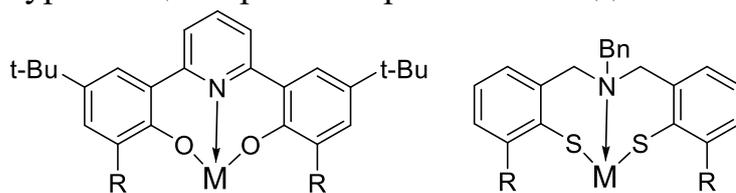
²Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук,
Москва, Россия

E-mail: valeriia.serova@chemistry.msu.ru

Создание новых органических лигандов, способных образовывать комплексы с различными непереходными металлами, например, элементами 13-й и 14-й группы, является одним из направлений металлоорганической химии.

Производные элементов 14-й группы в низшей степени окисления (+2) – тетриленины – являются тяжелыми аналогами карбенов. В химии этих производных дизайн лигандных систем оказывается чрезвычайно важным, поскольку позволяет стабилизировать электронодефицитное состояние. Тетриленины могут быть использованы в качестве лигандов для комплексов переходных металлов и в качестве инициаторов полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров (ring opening polymerization - ROP).

Другой важный класс соединений непереходных элементов — комплексы алюминия, галлия и индия. Интерес к этим производным в последнее время многократно возрос в связи с тем, что они являются одними из наиболее перспективных инициаторов ROP, а также находят применение как катализаторы разнообразных органических реакций. Большое влияние на процесс полимеризации, структуру и свойства получаемых полимеров оказывает строение комплекса и координационный полиэдр центрального атома металла. Поэтому представляется важным установление зависимости «свойства полимера» – «структура инициатора» – «строение лиганда».



M = AlMe, GaCl, InCl, Ge, Sn, Pb

Рис.1. Структуры полученных комплексов

Таким образом, целью нашей работы был синтез новых тетриленинов и комплексов на основе алюминия, галлия и индия на основе лигандов ONO- и SNS-типов, позволяющих варьировать кислотность Льюиса центрального атома и стабилизировать геометрию молекулы, удобную для применения в катализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00391).

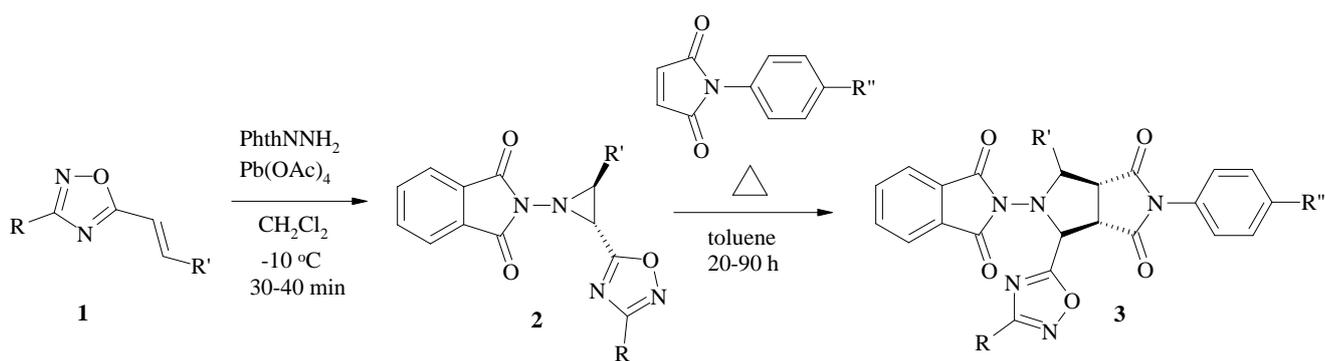
Получение октагидропирроло[3,4-с]пирролов, содержащих фрагмент 1,2,4-оксадиазола

Сиднева В.В., Кофанов Е.Р.

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

E-mail: sidneva-vera@mail.ru

Работа посвящена получению новых октагидропирроло[3,4-с]пирролов на основе *N*-фталимидазиридинов, содержащих 1,2,4-оксадиазольный фрагмент. Все реакции данной последовательности превращений стереоспецифичны. *N*-Фталимидазиридины и октагидропирроло[3,4-с]пирролы на их основе содержат несколько фармакофорных групп и потенциально биологически активны. Исходные 5-алкенил-1,2,4-оксадиазолы синтезированы однореакторным способом на основе ароматических амидаксимов и замещенных аналогов бензилиденуксусной кислоты. Реакцию осуществляли в диметиацетамида при температуре 20-25 °С [1]. На основе 5-алкенил-1,2,4-оксадиазолов методом окислительного фталимидазиридинирования [2] получены соединения **2**.



3a R=Ph, R' = Ph, R'' = H, 48%, **3b** R = 3-Py, R' = Ph, R'' = H, 58%, **3c** R = 3-Py, R' = Ph, R'' = CH₃, 61%, **3d** R = 3-Py, R' = Ph, R'' = Cl, 67%, **3e** R = 3-Py, R' = 3-O₂NC₆H₄, R'' = H, 57%, **3f** R = 3-Py, R' = 4-ClC₆H₄, R'' = H, 57%, **3g** R = 3-Py, R' = 3-ClC₆H₄, R'' = H, 43%, **3h** R = 3-Py, R' = 3-ClC₆H₄, R'' = CH₃, 30%, **3i** R = 3-Py, R' = 3-ClC₆H₄, R'' = Cl, 40%, **3j** R = 4-Py, R' = 3-O₂NC₆H₄, R'' = H, 50%, **3k** R = 4-Py, R' = 3-O₂NC₆H₄, R'' = CH₃, 57%, **3l** R = 4-Py, R' = 3-O₂NC₆H₄, R'' = Cl, 53%

Рис. 1. Схема реакции получения октагидропирроло[3,4-с]пирролов

Фталимидазиридины **2** далее вводили в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения, в присутствии производных *N*-фенилмалеимида с получением соответствующих октагидропирроло[3,4-с]пирролов. Реакцию проводили в закрытом сосуде в толуоле при 140°C [3].

Список литературы

- [1] Сиднева В.В., Тарасенко М.В., Кофанов Е.Р. // Химия гетероциклических соединений. 2022. Т. 58 (6/7). С. 349-353.
 [2] Kuznetsov M.A., Kuzhetsova L.M., Pankova A.S. // Tetrahedron Lett. 2016. Vol. 57, P. 3575-3585
 [2] Сиднева В.В., Тарасенко М.В., Панькова А.С., Кофанов Е.Р. // Химия гетероциклических соединений. 2023. Т. 59 (9/10). С. 685-691.

Разработка гидрофильных пролекарственных форм гетероциклических аллоколхициноидов

Ситдикова А.Р., Щегравина Е.С., Федоров А.Ю.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail:abdulkader@yandex.ru

Природный алкалоид колхицин обладает высокой антипролиферативной активностью, однако не применяется в клинической практике из-за своей высокой острой и системной токсичности. Одним из способов преодоления токсичности колхицина является создание молекул-аналогов с улучшенными характеристиками. Полученный дигидрофураноаллоколхициноид **1** продемонстрировал высокую цитотоксическую активность в суб-наномолярном диапазоне концентраций по отношению к ряду клеточных линий и сниженную острую токсичность (LD_{50}) по сравнению с природным колхицином [1]. Однако полученная молекула изомеризуется в кислой среде и обладает недостаточной биодоступностью вследствие низкой растворимости. Аналог данного колхициноида **2**, содержащий атомы фтора в α -положении по отношению к двойной связи, которые препятствуют изомеризации, продемонстрировал ещё более перспективные результаты ингибирования роста опухолевых клеток [1].

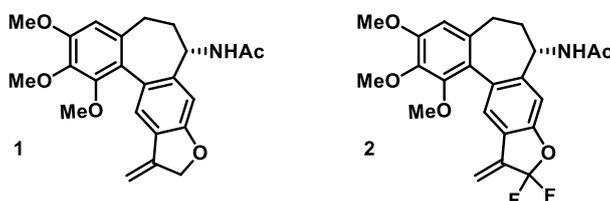


Рис. 1. Активные дигидрофураноаллоколхициноиды

На основе полученного колхициноида **2** было синтезировано пролекарство **3**, в котором в качестве активного агента выступает производное колхицина, связанное триазольным линкером с мальтозой, которая обеспечивает водорастворимость данного конъюгата, тем самым увеличивая его биодоступность.

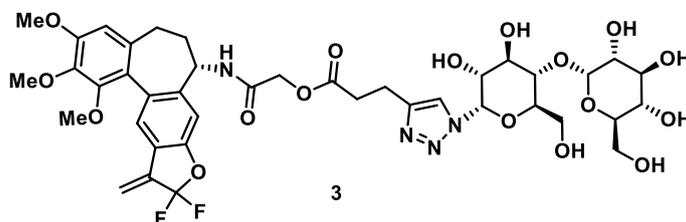


Рис. 2. Структура целевого пролекарства

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-13-00158.

Список литературы

[1] E.S. Shchegravina et al. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2020**, 207, 112724.

Взаимодействие 5-(R-бензилиден)-2-тиоксопиримидин-4,6(1H, 5H)-дионов с диметилфосфитом

Скрылькова А.С.¹, Епифанцева В.Э.¹, Егоров Д.М.¹, Чекалов А.П.²

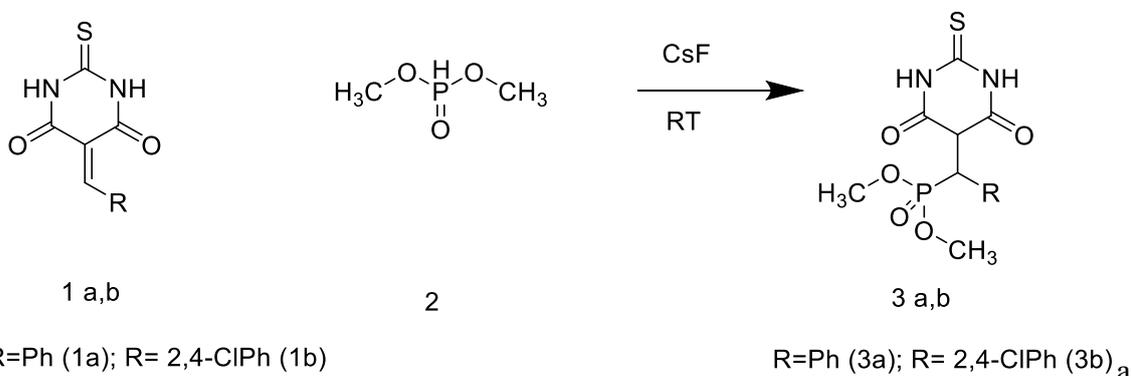
¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Псковский государственный университет, Псков, Россия

E-mail: askrylkova@gmail.com

Соединения, включающие пиримидиновый фрагмент имеют широкий спектр биологической активности. Одним из синтетически доступных производных пиримидинового ряда является тиобарбитуровая кислота, её производные находят широкое применение в качестве лекарственных препаратов. А введение фосфорного фрагмента может расширить спектр биологической активности, увеличить растворимость и уменьшить токсичность фосфонилированных гетероциклических соединений.

В данной работе нами было изучено взаимодействие 5-(R-бензилиден)-2-тиоксопиримидин-4,6(1H, 5H)-дионов (1 a,b) в избытке диметилфосфита (2) в присутствии каталитических количеств фторида цезия. Реакция проводилась при интенсивном перемешивании и при комнатной температуре в течение 1-2 часов. После протекания реакции в реакционную массу добавляли изопропиловый спирт, при этом наблюдалось образование белого осадка. Выходы продуктов (3 a,b) варьировались в диапазоне 88-90%



Строение полученных соединений подтверждено методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C и ³¹P.

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

Озонолиз двойной связи углерод-азот в присутствии гидропероксидов

Слигузова Д.Ю.^{1,2}, Будехин Р.А.^{1,2}, Фоменков Д.И.¹, Терентьев А.О.^{1,2}

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

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

E-mail: dashasliguzova@yandex.ru

Органические пероксиды являются уникальным классом соединений, нашедшим свое применение как в промышленности в качестве инициаторов радикальной полимеризации, так и в органическом синтезе в качестве окислителей и реагентов в реакциях кросс-сочетания [1]. Несмотря на разнообразие областей применения данных соединений, как отдельные классы органических пероксидов, так и их конкретные представители на данный момент остаются труднодоступными.

Одним из распространенных методов синтеза органических пероксидов является озонолиз алкенов. Однако расщепление двойной связи углерод-углерод приводит к образованию двух различных реакционноспособных карбонил оксидов (интермедиатов Криге), что приводит к образованию сложной смеси пероксидных соединений. Озонолиз молекул, содержащих кратную связь углерод-азот, позволяет получить единственный карбонил оксид, открывая новые возможности селективного синтеза соединений с пероксидным фрагментом.

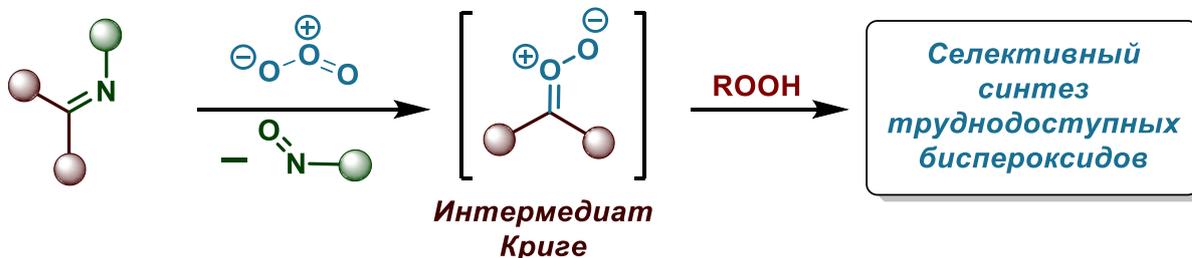


Рис. 1. Озонолиз кратной связи C=N в присутствии гидропероксидов

В настоящей работе обнаружено, что озонолиз легкодоступных производных карбонильных соединений – семикарбазонов, в присутствии различных гидропероксидов приводит к селективному образованию труднодоступных несимметричных биспероксидов. Установлено, что гидропероксид в данной реакции не является окислителем, а выступает в нетипичной для таких процессов роли нуклеофила. На основе обнаруженной реакции разработан метод трёхкомпонентного синтеза труднодоступных и синтетических значимых органических пероксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-43-04417

Список литературы

[1] Dworkin, J. H.; Dehnert, B. W.; Kwon, O. // Trends in Chemistry. **2023**. V. 5. P. 174-200.

Домино-реакции циклических амидинов с ацетилендикарбоновым эфиром

Смирнова А.С., Вакуленко С.И., Голанцов Н.Е.

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва,
Россия

E-mail: sm_anastasiyas@mail.ru

В данной работе исследовалось взаимодействие частично насыщенных азотсодержащих гетероциклов с электронодефицитным алкином – диметилловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (АДКЭ). Ранее нашей научной группой были изучены реакции 2-имидазолинов с метилпропиолатом [1].

В качестве исходных соединений использовались ранее полученные 1-метил и 1-арилзамещенные 2-фенил-2-имидазолины **1a-d**, а также 1-метил-2-фенил-1,4,5,6-тетрагидропиримидин **1e**. Реакция проводилась при 0-5°C, раствор АДКЭ добавляли по каплям в течение 15 минут. Ход реакции контролировался с помощью ТСХ, реакция проходила за 0,5 – 1,5 часа. Целевое вещество выделялось методом колоночной хроматографии.

В результате проведённого исследования была получена серия аддуктов **2a-e**, представляющих собой кристаллические или смолообразные вещества желтого цвета (Схема 1, табл. 1). Все соединения охарактеризованы совокупностью спектральных характеристик (ЯМР ¹H и ¹³C, ИК, HRMS), подтверждающих структуру полученных аддуктов.

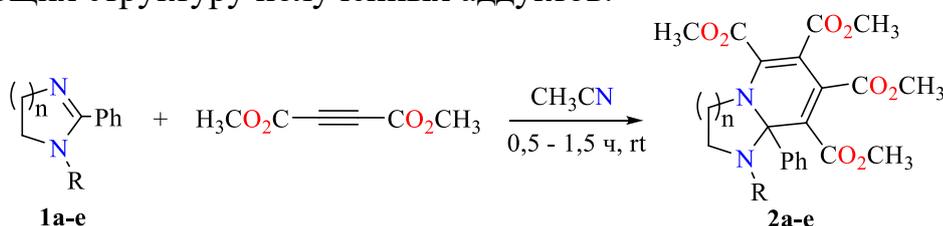


Схема 1. Псевдотрёхкомпонентная реакция циклических амидинов **1** и АДКЭ.

Таблица 1. Выходы аддуктов **2**.

Амидин	R	n	Выход, %
1a	Me	1	64
1b	<i>o</i> -MeC ₆ H ₄	1	48
1c	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	1	50
1d	<i>n</i> -OMeC ₆ H ₄	1	50
1e	Me	2	44

Таким образом, нами показано, что циклические амидины **1** вступают в псевдотрёхкомпонентную реакцию с двумя молекулами АДКЭ с образованием производных имидазо[1,2-*a*]пиридина и пиридо[1,2-*a*]пиримидина **2**.

Список литературы

[1] Golantsov, N. E.; Golubenkova, A. S.; Festa, A. A.; Varlamov, A. V.; Voskressensky, L. G. // *Org. Lett.* **2020**, 22 (12), 4726–4731.

Гидропероксидный способ получения 2,4,6-триметилфенола на основе доступного нефтехимического сырья

Смурова А.А., Иванов Е.М., Курганова Е.А., Фролов А.С.

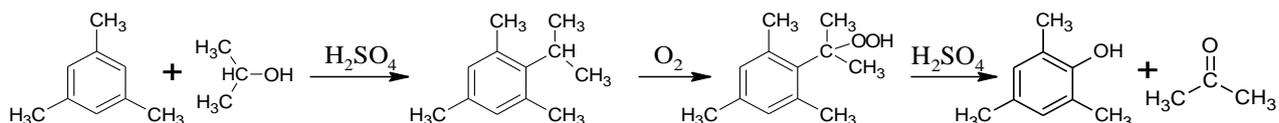
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

E-mail: smurovaaa@mail.ru

2,4,6-триметилфенол (мезитол) – ценный продукт органического синтеза, находит широкое применение в фармацевтической промышленности при производстве лекарственных средств и парфюмерной продукции, используется в качестве антиоксиданта в продуктах питания и кормах для животных, является полупродуктом в производстве синтетического витамина Е.

Известные синтетические способы получения данного соединения, такие как алкилирование фенола, его конденсация с *N,N*-тетраметиленаминами, гидроксигенирование мезитилена и др., имеют существенные недостатки, связанные с многостадийностью процессов, низким выходом и степенью чистоты получаемого продукта, не находят широкого применения в промышленности.

В этой связи актуальна разработка более эффективного метода получения мезитола, который бы позволил снизить или вообще устранить указанные выше недостатки. Нами предложен гидропероксидный способ получения 2,4,6-триметилфенола, базирующийся на доступном нефтехимическом сырье. Предлагаемый процесс включает в себя стадии синтеза исходного изопрропилмезитилена, его жидкофазного аэробного окисления до гидропероксида и последующего кислотного разложения в целевые продукты (мезитол и ацетон):



В результате проведенных исследований выбраны условия синтеза изопрропилмезитилена (ИПМ) сернокислотным алкилированием мезитилена изопрропиловым спиртом, обеспечивающие выход ИПМ 75,8 %. Структура полученного ИПМ подтверждена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Изучены закономерности реакции жидкофазного аэробного окисления ИПМ до гидропероксида в присутствии *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ). Установлено, что при температуре 140 °С, продолжительности реакции 90 мин, содержании *N*-ГФИ 2,0 мас. % от взятого на окисление ИПМ удалось получить оксидат с содержанием гидропероксида 8,5 % масс. при селективности его образования не ниже 95 %.

Кислотным разложением полученного гидропероксида синтезированы 2,4,6-триметилфенол и ацетон с выходом 75-85 %.

Взаимодействие 1,2,3,4,5,6-гекса(метоксикарбонил)-7-(пиридиний-1-ил)тропилида с N- и S-нуклеофилами

Соколова А.Д., Платонов Д.Н., Белый А.Ю.

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

E-mail: alenasklva@gmail.com

Недавно в нашей лаборатории был синтезирован 1,2,3,4,5,6-гекса(метоксикарбонил)-7-(пиридиний-1-ил)тропилид **1** – новый циклогептатриен [1], имеющий цвиттер-ионную структуру, неожиданно стабильный и при этом обладающий высокой реакционной способностью.

Нами показано, что данный цвиттер-ион легко вступает в реакции с N- и S-нуклеофилами, в частности, с мочевины и тиомочевины.

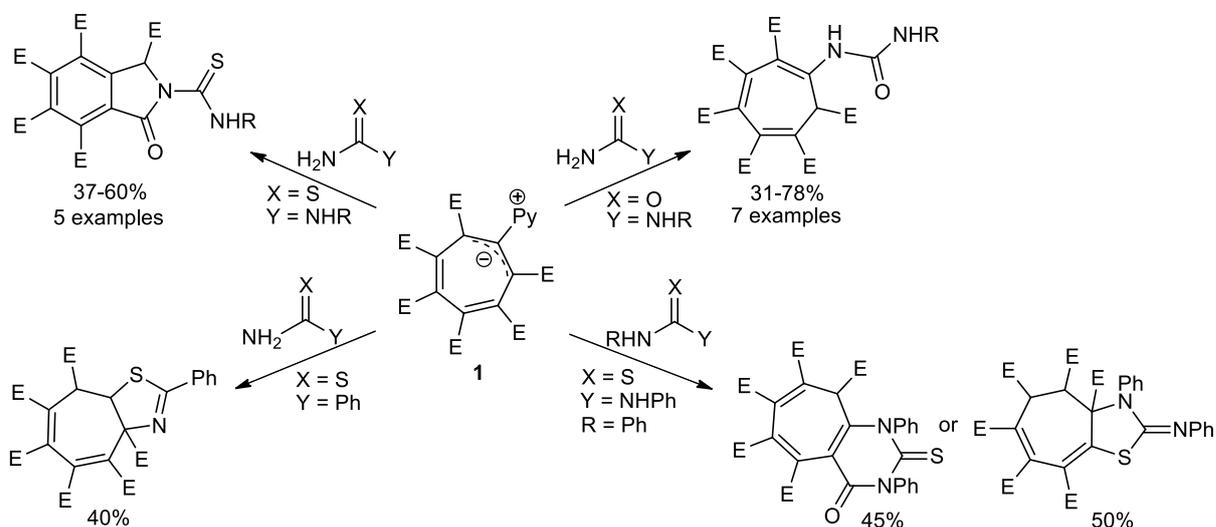


Схема 1. Взаимодействие цвиттер-иона **1** с мочевины и тиомочевины.

В случае с мочевины реакция идет по одному из атомов азота и приводит к стабильным амидам с выходами от средних до высоких. При этом с тиомочевины реакция протекает по атому серы, а образующийся интермедиат лабилен и подвергается дальнейшим перегруппировкам. Стоит отметить, что на направление перегруппировок можно влиять, меняя заместители в тиомочевины и условия реакции.

Таким образом, можно осуществлять тонкую настройку реакционной способности данных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-73-10181).

Список литературы

[1] Pyuschenko M.K., Salikov R.F., Sokolova A.D., Litvinenko V.V., Belyy A.Yu., Platonov D.N., Tomilov Yu.V. // The Journal of Organic Chemistry, 2023, V. 88, P. 5661-5670.

Карбоксилатные циклометаллированные комплексы Pt(II)

Сосунов Е.А.^{1,2}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

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

E-mail: boulderax159@gmail.com

Различные циклометаллированные комплексы платины и палладия, являются перспективными соединениями в современной неорганической химии, ввиду широкого применения. Так, например циклометаллированные комплексы платиновой группы проявляют антираковую активность [1] или же могут использоваться в OLED дисплеях [2]. Наиболее распространённым типом циклометаллированных комплексов Pt (II) являются хлоридные комплексы, однако использование хлоридных комплексов затрудняют возможность варьирования фотофизическими свойствами, без замены циклометаллирующего лиганда. Поэтому, в качестве альтернативы были предложены карбоксилатные лиганды, ввиду возможности варьирования физических свойств комплекса, в зависимости от электронного и структурного строения карбоксилата, без изменения циклометаллирующего лиганда. В качестве первичного карбоксилата нами был выбран ацетат, который вводили к соединению вида $[(ppy)Pt(\mu-Cl)]_2$ с образованием мооядерного комплекса вида $(ppy)Pt(OAc)(py)$ (рис.1). В полученном комплексе ацетатный фрагмент находится в транс положении к углероду 2-фенилпиридина, что при замене ацетатного фрагмента на трифторацетатный позволяет коррелировать электронные эффекты в транс положении по связи C–Pt–O. Полученное соединение проявляет люминесценцию при воздействии ультрафиолетового света.

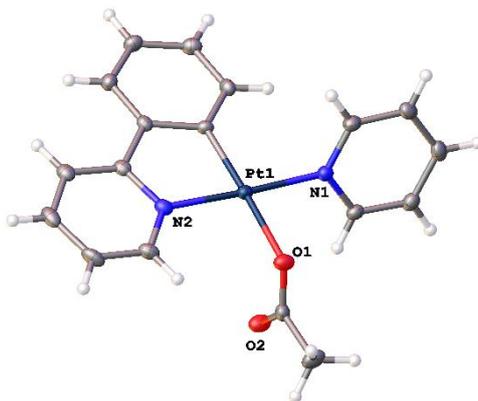


Рис. 1 кристаллическая структура комплекса $(ppy)Pt(OAc)(py)$

Список литературы

- [1] Cutillas N. *et al.* // Coordination chemistry reviews. 2013. Т. 257. №. 19–20. С. 2784-2797.
[2] Kang J. *et al.* // Advanced Optical Materials. 2021. Т. 9. №. 24. С. 2101233.

Региоселективный метод получения NO-донорных
(4-нитро-1,2,3-триазолил)фуроксанов

Стеблецова И.А.^{1,2}, Ларин А.А.¹, Ферштат Л.Л.¹

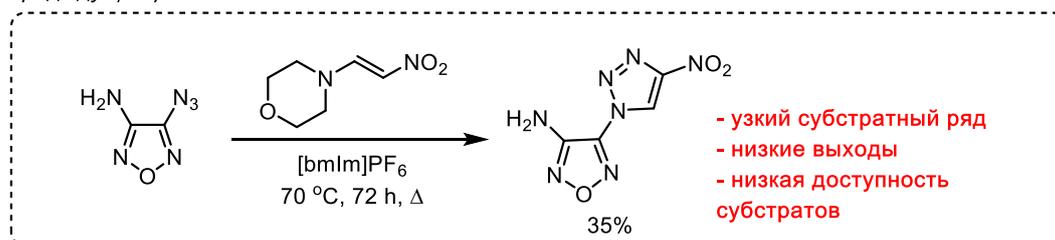
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Москва, Россия

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

E-mail: irinasteb1@icloud.com

Основываясь на ранних работах нашей исследовательской группы [1], был разработан простой и эффективный метод региоселективного [3+2]-циклоприсоединения 4-азидофуроксанов к 1-диметиламино-2-нитроэтилену в условиях *p*-TSA-катализа с получением (4-нитро-1,2,3-триазолил)фуроксанов [2]. Считается, что описанное превращение протекает через элиминативное азидолефиновое циклоприсоединение, приводящее к образованию 1,4-замещенного 1,2,3-триазола в качестве единственного продукта. Предложенный протокол (рис.1) позволяет вводить в реакцию широкий субстратный ряд и позволяет легко собрать фрагмент 4-нитро-1,2,3-триазола на фуроксановом субстрате с алкильным, циклоалкильным, арильным и гетероарильными заместителями.

Предыдущие работы



Эта работа

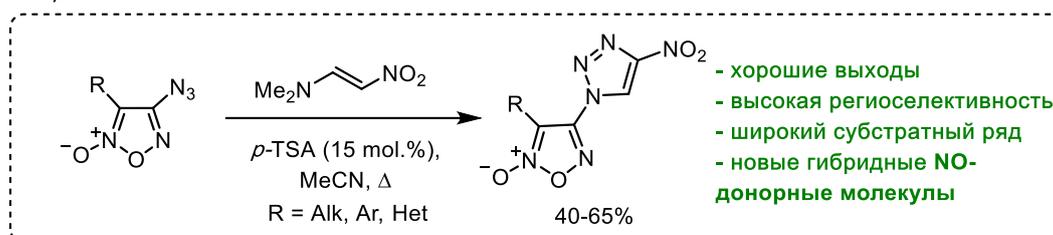


Рисунок 1. Подходы к созданию (4-нитро-1,2,3-триазолил)-1,2,5-оксадиазолов

Кроме того, было обнаружено, что синтезированные (4-нитро-1,2,3-триазолил)фуроксаны способны высвобождать NO в широком диапазоне концентраций. Таким образом, наши результаты способствуют расширению доступных библиотек веществ-доноров NO и открывают новые возможности в разработке лекарств и связанных с ними биомедицинских приложений.

Литература:

[1] I.V. Seregin, L.V. Batog; N.N. Makhova. *Mendeleev Commun.* **2002**, 12, 83.

[2] I.A. Stebletsova, A.A. Larin, I.V. Ananyev, L.L. Fershtat *Molecules* **2023**, 28(19), 6969.

Новые подходы к синтезу циклометаллированных карбоксилатных комплексов палладия [(2-*phru*)Pd(μ -OOCR)]₂

Сулимова О.В.^{1,2}, Панина М.В.^{1,2}, Якушев И.А.²

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

²Институт общей и неорганической химии Российской академии наук,
Москва, Россия

E-mail: olesya.sulimova.2004@mail.ru

Циклометаллированные комплексы палладия проявляют себя как каталитически активные соединения, чем и обусловлен интерес к синтезу данного класса соединений. Ранее для синтеза циклометаллированных комплексов палладия в качестве источника палладия использовали ацетат палладия (II) [Pd₃(OOCMe)₆], однако была показана более высокая реакционная способность, по сравнению с ацетатом палладия, биядерных биметаллических карбоксилатно-мостиковых комплексов палладия (II) [PdM(μ -OOCMe)₄] [1] с различными дополнительными металлами по отношению к циклометаллирующим лигандам. Показано [2], что биядерные биметаллические комплексы легко обменивают ацетатные мостики на другие карбоксилатные, и этот метод был развит в данной работе (рис. 2).

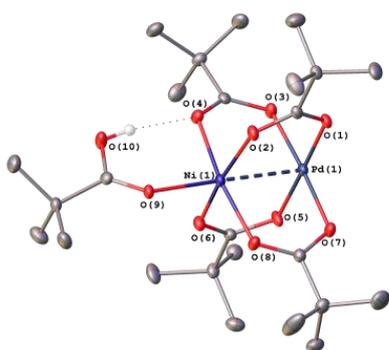


Рис. 1. Молекулярная структура [PdNi(μ -OOC^tBu)₄(HOOC^tBu)].

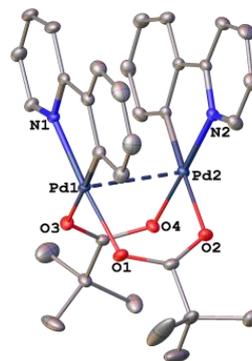


Рис.2. Молекулярная структура [(μ -OOC^tBu)Pd(2-*phru*)]₂

Разработана новая методика высокоэффективного синтеза биядерных циклометаллированных карбоксилатных комплексов палладия (II) [(2-*phru*)Pd(μ -OOCR)]₂ с различными алифатическими, ароматическими и фторзамещенными ароматическими карбоксилатами, получено 10 новых биядерных комплексов палладия, структура которых установлена методом рентгеноструктурного анализа, а также изучены их фотофизические свойства. Выявлена зависимость максимума длины волны люминесценции от природы углеводородного заместителя на соответствующем карбоксилате.

Список литературы

- [1] Nefedov S.E. et. al. // Polyhedron, 2009, V. 28, No. 1, P. 172–180.
[2] Makarevich J.E. et. al. // Rus. J. of Inorg. Chem., 2023, V. 68, No. 9, P 1244–1254.

Разработка новых анестетиков для увеличения селективности действия местной анестезии

Сутемьева Ж.А.¹, Кантюкова К.К.¹, Ноев А.Н.^{1,2}, Суворов Н.В.¹, Грин М.А.¹

¹ Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия

² МНИОИ им. П.А. Герцена – филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» МЗ России, Москва, Россия

E-mail: aleksej-noev@yandex.ru

Местные анестетики широко используются для достижения локального обезболивающего эффекта. Однако большинство анестетиков являются неселективными блокаторами центральной поры потенциал-зависимых натриевых каналов (Na_v), что может вызывать системные побочные эффекты. С целью их уменьшения был предложен подход селективного ингибирования определенных изоформ Na_v каналов, среди которых $Na_v1.7$ является генетически валидированной мишенью для лечения боли. Одним из известных селективных ингибиторов $Na_v1.7$ каналов является соединение **1** (Рис.1) [1].

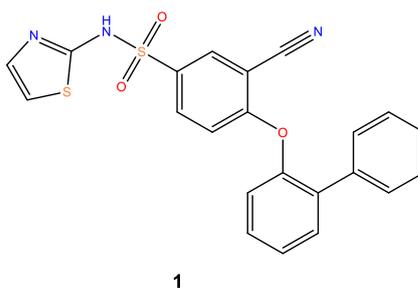


Рис. 1. Структура селективного ингибитора $Nav1.7$ каналов на основе биарилсульфонамида.

Соединения данного класса широко исследованы в качестве препаратов для лечения нейропатической и других видов боли, однако практически отсутствуют данные по исследованию их местноанестетических свойств. Таким образом, отработка схемы синтеза, получение и исследование биарилсульфонамидных ингибиторов $Nav1.7$ каналов на моделях местной анестезии *in vivo* являются актуальной задачей. В ходе данной работы была отработана схема синтеза соединения **1** по реакции S_NAr между 3-циано-4-фтор-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамидом, полученного из 3-циано-4-фторбензолсульфонилхлорида и 2-аминотиазола, и 2-гидроксифенила. Последний был получен по реакции Сузуки из 2-иодфенола и фенилбороновой кислоты. Структуры конечного, а также всех промежуточных соединений были подтверждены методом спектроскопии 1H и ^{13}C ЯМР, а также методом хромато-масс-спектрометрии. Полученное соединение будет исследовано на моделях местноанестетической активности *in vivo*.

Список литературы

[1] Beaudoin S. et. al. Sulfonamide derivatives Пат. WO 2010/079443 A1. 2010

Амин и донор галогенной связи в тандемном ковалентно-нековалентном катализе конденсации Кнёвенагеля

Сысоева А.А.¹, Болотин Д.С.¹

¹Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.a.sysoeva@spbu.ru

В настоящей работе обсуждается редкий тип тандемного катализа с участием донора галогенной связи и амина (рис. 1). Данная каталитическая система комбинирует в себе низкую токсичность, устойчивость к воздуху и влаге, а также высокую каталитическую активность, что определяет перспективность её использования в областях, где важны принципы зелёной химии. В данной работе сосредоточено внимание на конденсации Кнёвенагеля как на популярном атомэкономичном методе образования углерод-углеродных связей. Кроме того, продукты конденсации карбониллов с малонодинитрилом имеют важное значение, так как являются прекурсорами синтеза биологически активных соединений. Экспериментальные данные, сфокусированные на уточнении механизма протекающей реакции, показали, что добавление донора галогенной связи усиливает нуклеофильные свойства амина и снижает его основность. Кроме того, в данном исследовании впервые было обнаружено, что донор галогенной связи (трифлат дифенилиодония) проявляет более выраженный каталитический эффект по сравнению с классической металлсодержащей кислотой Льюиса (трифлатом цинка(II)) и суперкислотой Брэнстеда (трифторметансульфоновой кислотой).

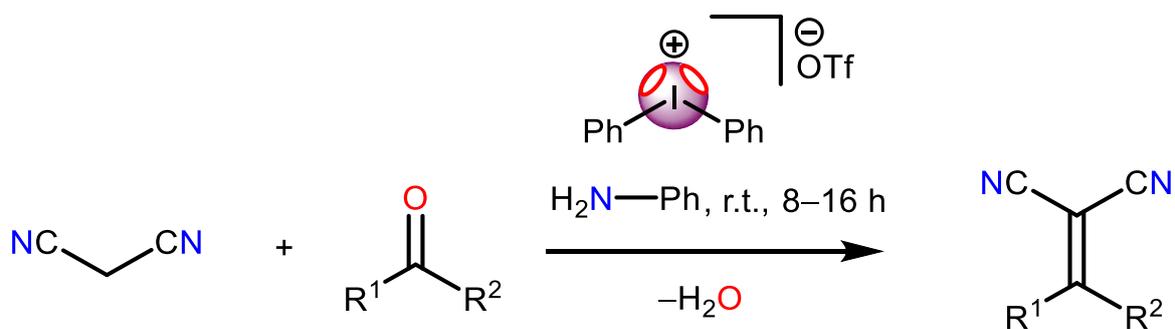


Рис. 1. Конденсация Кнёвенагеля и используемые амин и донор галогенной связи для тандемного катализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-73-10003 (кинетические эксперименты) и гранта СПбГУ 101746143 (синтетическая часть).

Синтез и изучение свойств тиолактонов природных хлоринов

Тандаре Т.Ф., Ефимова В.И., Погорилый В.А., Грин М.А., Реброва А.А.
 Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия
 E-mail: tanakaftandare@gmail.com

С постоянно растущим числом новых диагнозов онкологических заболеваний также растет спрос на менее токсичные и неинвазивные методы их лечения. Одним из таких методов является фотодинамическая терапия. Для эффективной фотодинамической терапии требуются фотосенсибилизаторы, способны поглощать свет в длинноволновой области и продуцировать достаточное количество активных форм кислорода, чтобы вызвать окислительные процессы и последующую гибель опухолевых клеток. Перспективным классом фотосенсибилизаторов являются природные хлорины с тиолактоновыми экзоцикломи (Рис. 1). В качестве преимуществ данных фотосенсибилизаторов можно выделить [1-2]: благодаря повышенной реакционной способности тиокарбонильной связи можно легко осуществлять дальнейшие модификации экзоциклического кольца для получения металлокомплексов и конъюгатов различной природы для таргетной или комбинированной терапии опухолевых заболеваний; тиолактоны более стабильны при хранении и в водных средах, чем аналогичные тиокарбонильные производные хлоринов.

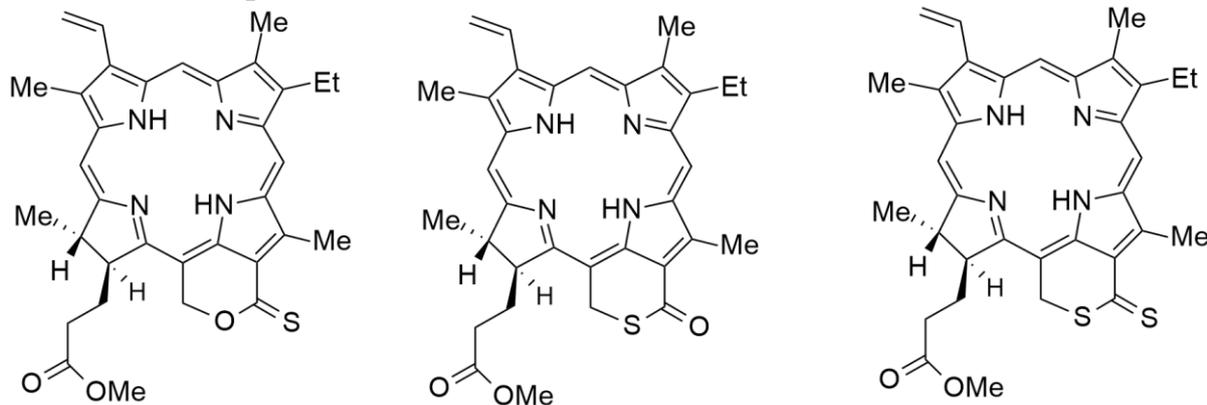


Рис. 1. Структурные формулы тиолактонов метилового эфира пурпурина-18

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSFZ-2023-0004).

Список литературы

- [1] Nguyen V. N. et al. A simple route toward next-generation thiochlorin-based photosensitizers for cancer theranostics //ACS sensors. – 2021. – V. 6. – №. 9. – P. 3462-3467.
 [2] Smithen D. A. et al. Synthesis and photobiological activity of Ru (II) dyads derived from pyrrole-2-carboxylate thionoesters //Inorganic Chemistry. – 2017. – V. 56. – №. 7. – P. 4121-4132.

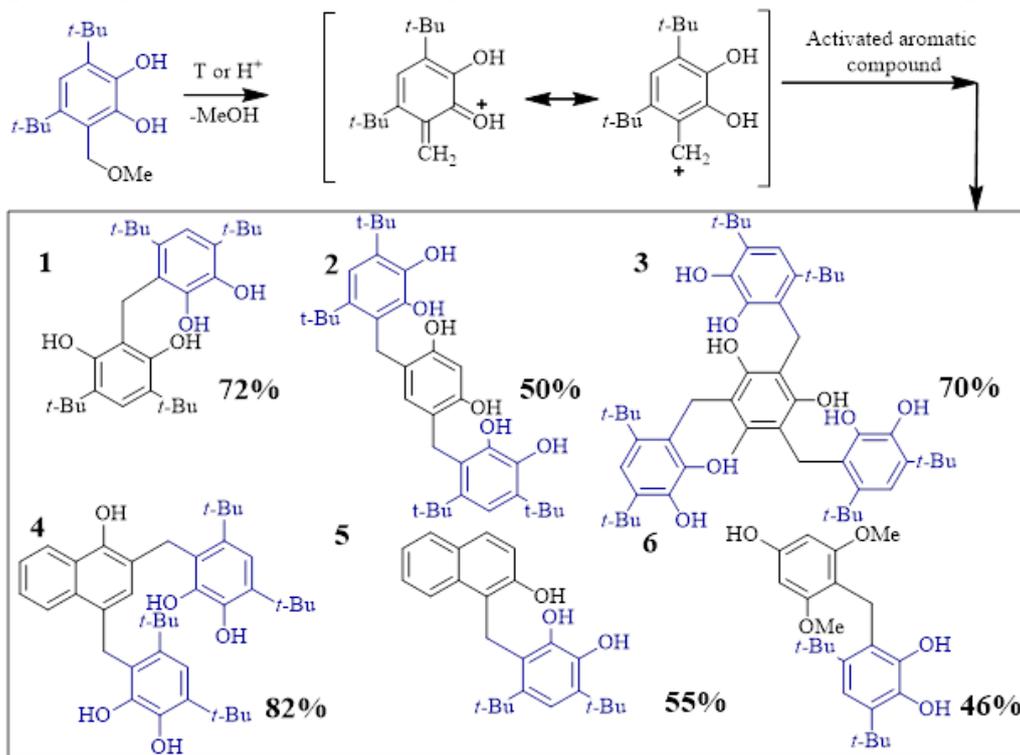
Алкилирование фенолов 4,6-ди-трет-бутил-3-метоксиметилпирокатехином. Антирадикальная активность пространственно-экранированных катехолфенолов

Тараканова А.Е., Арсеньев М.В., Чесноков С.А.

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

E-mail: anasta5ia.tar@yandex.ru

Среди существующих веществ, способных блокировать реакции свободно-радикального окисления и ингибировать радикальную полимеризацию, полифенолы играют ведущую роль за счет нескольких гидроксильных групп в их структуре. Поиск новых соединений, обладающих антирадикальной активностью, наряду с разработкой доступных и экспрессных методов определения их эффективности, в настоящее время является одной из актуальных задач современной медицины, косметологии, пищевой промышленности. В ходе работы были получены сверхзатрудненные полифенолы, введением в ароматические активированные соединения (резорцин, орцин, 4,6-ди-трет-бутилбензол-1,3-диол и др.) от одного до трех структурных фрагментов 3,5-ди-трет-бутил-6-метиленаметоксипирокатехина



за счет генерируемых из катехолэфира реакционноспособных электрофильных о-хинонметидных частиц, встраивающихся в бензольное кольцо. Для полученных соединений была исследована антирадикальная активность по отношению к свободному радикалу 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилу (DPPH•).

Изучение производного алкалоида анабазина в качестве потенциального ингибитора основной протеазы M^{PRO} SARS-COV-2

Тойгамбекова Н.Н., Мукушева Г.К., Жаналиева С.А., Нурмаганбетова М.С.
Карагандинский университет имени академика Е.А.Букетова,
Республика Казахстан, Караганда
Email: nukonti92@mail.ru

Коронавирусная болезнь - это инфекционное заболевание, вызываемое высокопатогенным вирусом, называемым новым коронавирусом тяжелого острого респираторного синдрома 2 (SARS-CoV-2) [1]. Доступные структуры SARS-CoV-2 M^{PRO}, определяемый в присутствии различных лигандов и ингибитороподобных соединений, обеспечивает платформу для быстрой разработки потенциальных ингибиторов M^{PRO} SARS-CoV-2. Таким образом, в данной работе мы исследовали ингибирующие потенциалы производного природного алкалоида анабазина в отношении SARS-CoV-2 M^{PRO} с использованием исследований молекулярного докинга.

С целью изучения потенциального ингибитора SARS-CoV-2 M^{PRO} были применены Molegro Molecular Viewer 2.5 и Biovia Discovery Studio 4.5. Показатели стыковки и скольжения названного соединения были представлены в таблице 1, в которой указаны энергия связи, показатель скольжения, количество образованных водородных связей и стерических взаимодействий. Максимальное количество водородных связей и стерических взаимодействий подтверждает высокую энергию связи.

Таблица 1. Анализ молекулярного стыкования **2** с основной протеазой SARS-CoV-2 M^{PRO}

Лиганды	Энергия связи, ккал/моль	Константа ингибирования (k _i), мМ	Оценка скольжения ккал/моль	Количество водородных связей	Количество стерических взаимодействий
2	-7.6	2.70	-83.957	0	5

Из таблицы 1 видно, что энергия связи (*S*)-(5-фенилизоксазол-3-ил)(2-(пиридин-3-ил)пиперидин-1-ил) метанона (**2**) с основной протеазой SARS-CoV-2 M^{PRO} составляет -7,6 ккал/моль при константе ингибирования 2,70 мкМ соответственно. Отмечено, что исследуемое соединение, взятое для исследования, проявляют лучшую энергию связи и различные взаимодействия, включающие водородные связи и стерические взаимодействия с основной протеазой SARS-CoV-2 M^{PRO}.

Список литературы

[1] M. Gioia ; C. Ciaccio; G. De Simone; G.F. Fasciglione ; A. di Masi; D. Di Pierro; A. Vocedi ; P. Ascenzi ; M. Coletta // *Biochemical Pharmacology* **2020**, 182, 114225,

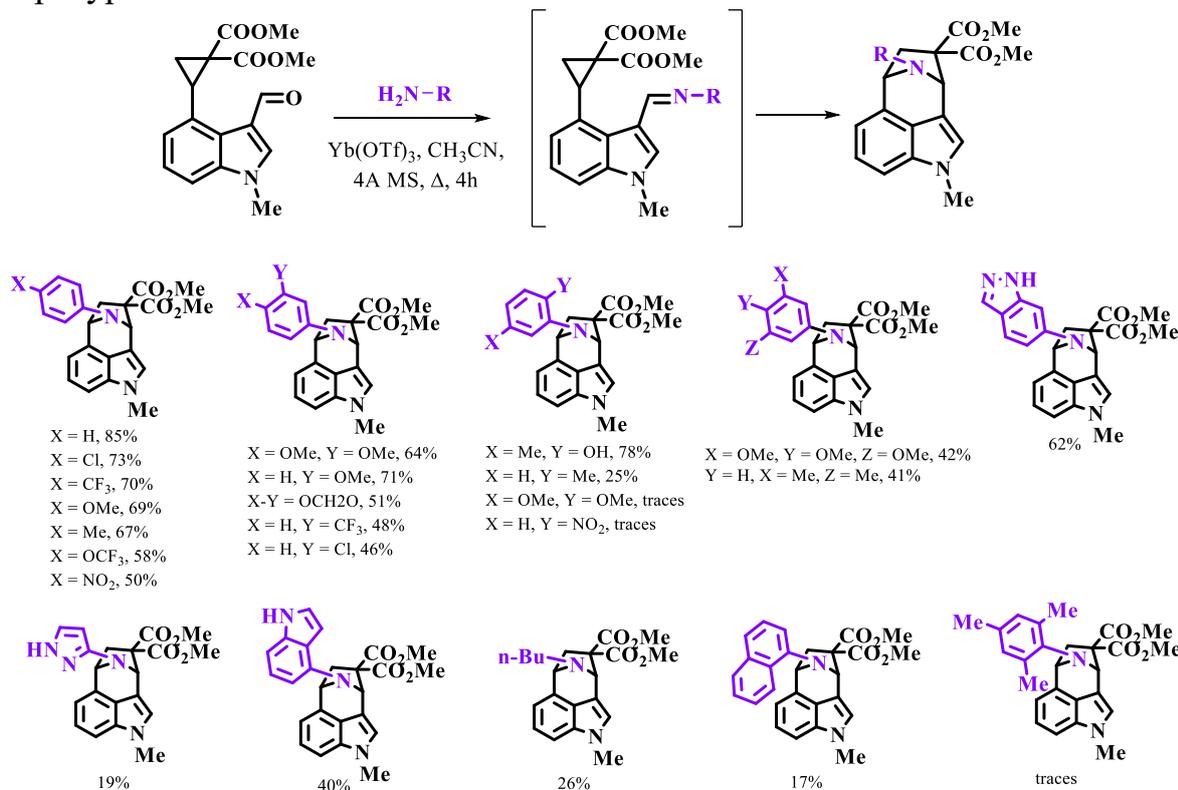
Новая домино-реакция донорно-акцепторных циклопропанов: синтез соединений, содержащих аннелированные тропановый и индольный фрагменты

Токмачёва С.А.¹, Антропов С.М.¹, Трушков И.В.¹

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

E-mail: tokmsofiya@gmail.com

На сегодняшний день актуальным представляется расширение возможностей синтеза полициклических систем, потенциально обладающих различными видами биологической активности. Для достижения этой цели хорошо зарекомендовали себя донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) ввиду многообразия их реакционной способности. В ходе данной работы мы осуществили домино-реакцию 2-(3-формилиндолил)циклопропан-1,1-диэфира с первичными аминами. Имин, образующийся на первой стадии, вступает в реакцию внутримолекулярного кросс-(3+2)-циклоприсоединения с циклопропаном с образованием тетрациклических соединений, содержащих два фармакофорных центра. А именно, тропан, аннелированный по связям с и d индольного фрагмента. Синтезированные соединения, представляющие несомненный интерес для фармакологии, получены впервые и не имеют литературных аналогов.



Синтез и спектральные свойства бифункциональнозамещенных металлофталоцианинов

Тонкова С.С.¹, Ерзунов Д.А.¹, Вашурин А.С.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

E-mail: tonkova2000@mail.ru

Варьирование строения фталоцианинового макроцикла позволяет использовать материалы на основе соединений данного класса в катализе, оптике, электронике, медицине. Введение в молекулу катиона металла, дополнительных заместителей позволяет улучшить или кардинально изменить свойства получаемого материала.

В данной работе представлен синтез и исследование спектральных свойств фталоцианинатов магния и цинка, содержащих пиперазиновый фрагмент и дополнительную функциональную группу. Комплексы были синтезированы в жидкой фазе при добавлении к высококипящему растворителю фталонитрила и соответствующей соли металла (Рис. 1). Очищали соединения при помощи колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя хлороформом. Строение полученных комплексов подтверждали спектроскопическими методами ЯМР, ЭСП, ИК, масс-спектрометрии.

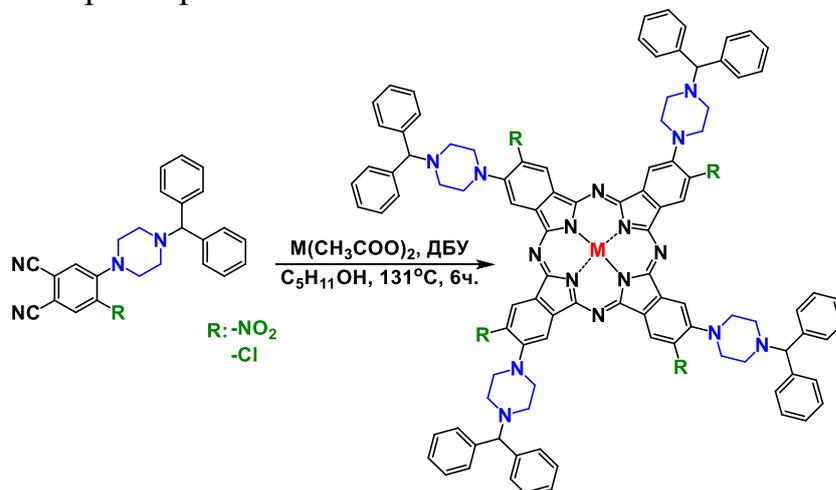


Рис. 1. Синтез пиперазинзамещенных комплексов магния и цинка.

Спектральные свойства синтезированных фталоцианинатов изучены в различных органических растворителях. Выявлено, что при замене в составе периферического заместителя металлофталоцианина нитрогруппы на атомы хлора наблюдается увеличение флуоресценции в 2-3 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10158).

О восстановлении кратной связи С=C борогидридом натрия

Тохтобин Е.Д.^{1,2}, Зайцев А.К.¹, Саликов Р.Ф.¹¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия²Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: egortohobin@mail.ru

Широкое применение борогидрида натрия (NaBH_4) в органическом синтезе в основном ограничивается восстановлением карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$, поскольку карбонильная группа реагирует с борогидридом быстрее метанола, который чаще всего используется в реакции с борогидридом натрия. Тем не менее, существуют отдельные примеры систем на основе NaBH_4 и соединений переходных металлов, позволяющих восстанавливать все связи $\text{C}=\text{C}$ [1], либо только двойные связи при акцепторных группах [2].

Предложенный нами ранее метод селективного восстановления кратной связи $\text{C}=\text{C}$ не требует использования переходных металлов и позволяет восстанавливать связи $\text{C}=\text{C}$, связанные с двумя акцепторными группами, в присутствии кратных связей $\text{C}=\text{C}$, связанных с одной акцепторной группой или не связанных с акцепторными группами. В основе метода лежит использование в качестве растворителя ацетонитрила с добавлением небольшого количества воды для подавления побочных процессов. Данная реакция была исследована на трех типах субстратов: продуктах конденсации Кнёвенагеля, эфирах фумаровой кислоты и циклогептатриенах, ранее полученных в нашей лаборатории [3]. В последнем случае наблюдаются более сложные и интересные превращения. Схемы реакций представлены на рис. 1.

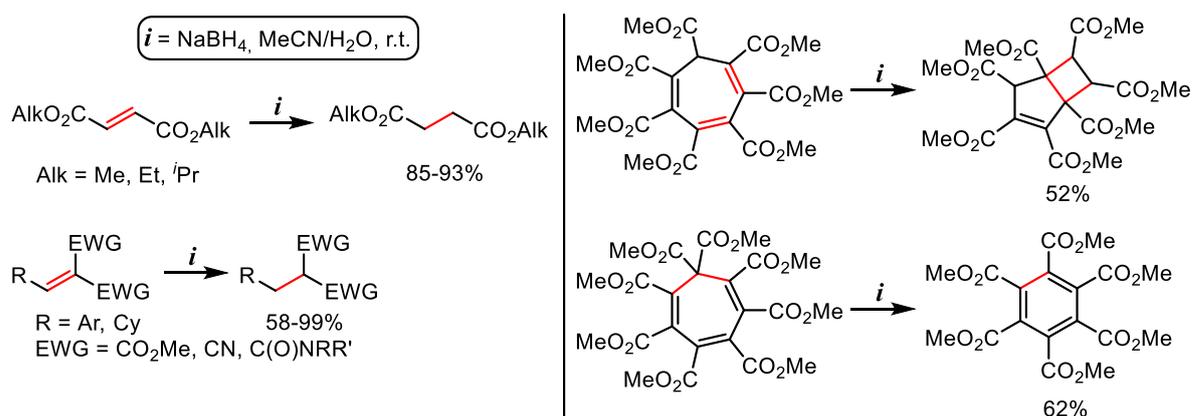


Рис. 1. Схемы реакций восстановления различных субстратов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 237310181).

Список литературы

- [1] Chem. Pharm. Bull. **19**, 817–820 (1971).
 [2] J. Org. Chem. **54**, 5308–5313 (1989).
 [3] Tetrahedron, **64**(44), 10201–10206 (2008).

Сравнительный анализ состава двух моделей количественной зависимости типа «структура-свойство»

Трубицын М.Г.

*Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии, Москва, Россия
E-mail: mixail1996@list.ru*

Ранее был предложен новый подход к анализу количественных зависимостей типа «структура-свойство» (КЗСС), названный методом референтных ионов (МРИ), и обоснован новый класс молекулярных дескрипторов (МД) [1]. К ним относятся комбинированные МД, в основе которых лежат «классические» электронные, геометрические и топологические МД для структуры молекулы и родственного ей иона. Кроме того, в рамках МРИ рассчитывают электронные и геометрические дескрипторы молекулы, связанные с атомом, который выбран центром ионизации. В целом это дескрипторы метода референтных ионов (ДМРИ). Ионизация кардинально изменяет как электронную структуру молекулы, так и ее геометрию. Мы рассматриваем ионизацию как наиболее сильный тип межмолекулярных взаимодействий и полагаем, что вычисленные ДМРИ выражают многообразные ответные реакции молекулы на взаимодействие с различными объектами молекулярного окружения. Эффект от внедрения МРИ в практику исследования КЗСС демонстрирует сравнительный анализ двух регрессионных КЗСС: коэффициента диффузии паров органических веществ в воздухе (КД) и коэффициента приведенной ионной подвижности (КПИП). Модели КЗСС сформированы из набора 46 МД, включающего как «классические» МД, так ДМРИ (24 дескриптора).

Два изучаемых физико-химических процесса близки по своей природе, но имеют важное отличие – в спектроскопии ионной подвижности исследуемая молекула подвергается предварительной ионизации. Ожидалось, что ДМРИ будут иметь более тесную корреляцию с величиной КПИП. Эту корреляционную связь оценивали по относительной доле дескрипторов в объясненной дисперсии (ОД) линейной по параметрам регрессионной КЗСС.

Установлено, что обе модели имеют высокие статистические характеристики, коэффициенты детерминации: для КПИП – 0,960, для КД – 0,956. Относительный вклад ДМРИ в ОД составил: для КПИП – 23,0%, для КД – 5,6%. Результаты исследования согласуются с природой изучаемых процессов, следовательно, ДМРИ способны наполнить КЗСС различных целевых величин новым информационным содержанием, особенно, когда изучаемый процесс сопровождается существенными межмолекулярными взаимодействиями.

Список литературы

[1] Пыжьянов И.В., Трубицын М.Г., Петрунин В.А., Кондратьев В.Б. // Химия и технология органических веществ. 2022. № 3 (23). С. 49-62.

Новые *P,S*-гемилабильные лиганды в Pd-катализируемых асимметрических превращениях

Трунина В.М., Фирсин И.Д.

Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина, Рязань, Россия

E-mail: lera-leruska98@mail.ru

Получен ряд *P,S*-гемилабильных лигандов **L1–L6** (Рис. 1) с β-гидрокситиоэфирным остовом. Синтезированные соединения охарактеризованы с использованием методов ЯМР ³¹P, ¹H и ¹³C спектроскопии, РСА и элементного анализа.

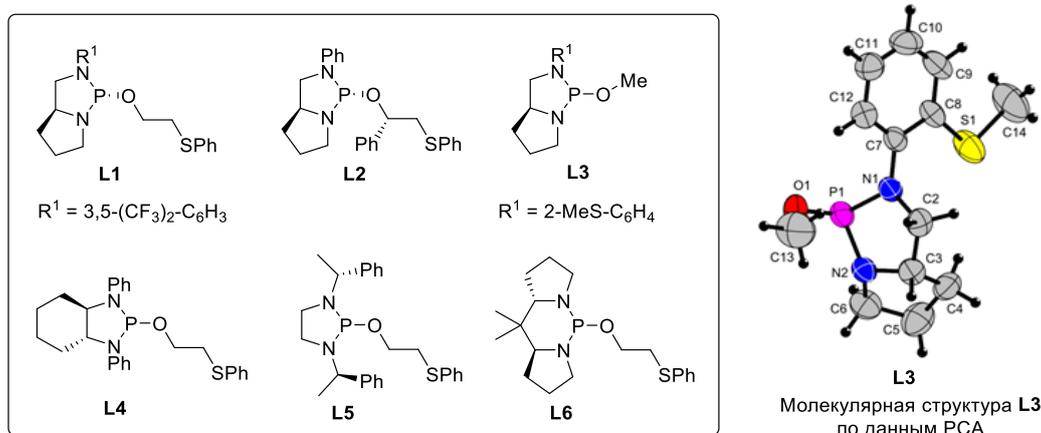
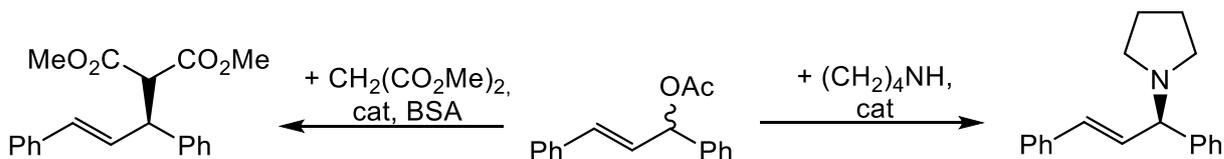


Рис.1. Структура соединений **L1–L6**

Новые лиганды протестированы в Pd-катализируемом аллильном алкилировании и аминировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата с достижением до 98% и 92% *ee*, соответственно.^[1]



Список литературы

[1] Gavrilov K. N. et al. // Organometallics. 2023. V. 42. № 15. P. 1985-1996.

Визуализация нейронов с помощью новой флуоресцентной метки на основе аллопрегнанолона

Уваров Д.Ю.¹, Колбаев С.Н.², Смирнова Н.В.¹, Гоце К.³, Денат Ф.³, Волкова Ю.А.¹, Заварзин И.В.¹

¹Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

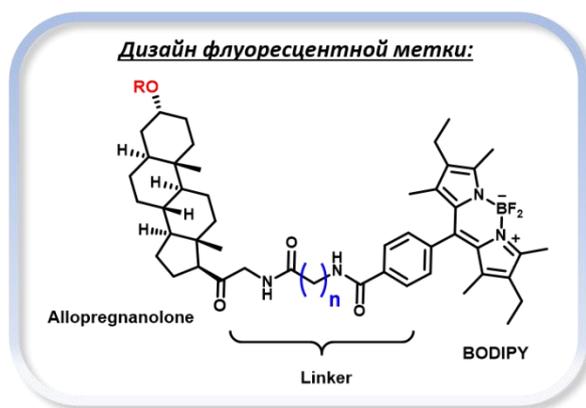
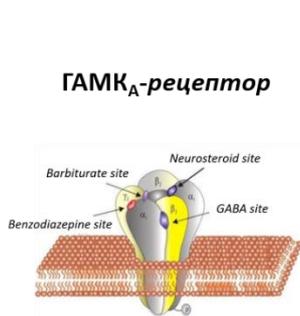
²Научный Центр Неврологии, Москва, Россия

³Институт молекулярной химии Университета Бургундии, Дижон, Франция

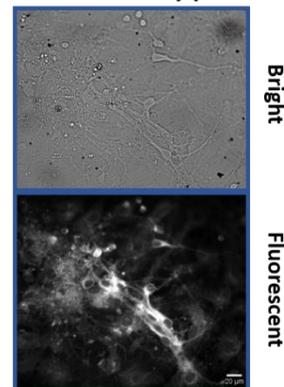
E-mail: denis00uvarov@gmail.com

ГАМК_A-рецепторы, отвечающее за торможение процесса нервного возбуждения в организме млекопитающих, представляют собой трансмембранные белковые комплексы из 16 субъединиц. ГАМК_A-рецепторы имеют ряд аллостерических сайтов связывания, в том числе комплементарный к нейростероидам. Многообразие подтипов ГАМК_A-рецепторов вызывает интерес научного сообщества к изучению избирательности связывания сайт-лиганд. При этом, флуоресцентная визуализация зарекомендована в качестве эффективного метода для идентификации сайтов связывания лигандов, изучения механизма связывания, а также визуализации ГАМК_A-рецептора.

В настоящей работе нами были впервые синтезированы производные нейростероида - аллопрегнанолона, модифицированные флуорофором BODIPY через линкеры различной длины. Полученные соединения, где нейростероид отвечает за связывание с ГАМК_A-рецептором, а BODIPY за флуоресцентную визуализацию, оказались перспективными красителями для визуализации нейронов.



Visualization by probe



Синтез, характеристика и люминесцентные свойства моно- и полимерных комплексов РЗМ(III) с 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-N,N'-диоксидом

Ушаков Д.А.^{1,2}, Демаков П.А.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: d.usakov1@g.nsu.ru

Металл-органические каркасы (МОК) представляют собой уникальную платформу для разработки твердотельных люминесцентных материалов, поскольку они обладают высокорегулярной периодической решеткой и функциональной настраиваемостью. МОК на основе лантаноидов являются перспективными кандидатами для создания люминесцентных материалов, так как ионы РЗМ(III) обладают предсказуемой, многоцветной, узкополостной люминесценцией с длительными временами жизни возбужденного состояния и высокими квантовыми выходами. Соединения с фрагментом N⁺-O⁻ представляют интерес в химии МОК благодаря высокому сродству к широкому набору ионов металлов и электронейтральности, позволяющей целенаправленно получать катионные полимерные решетки, при этом электронейтральность является редкой особенностью для O-донорных мостиков в химии координационных полимеров. В данной работе рассматриваются строение и свойства МОКП, построенных на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-N,N'-диоксида (odabco) и катионов Tb³⁺ и Eu³⁺. Были получены следующие соединения: (Hodabco)₃[Ln(H₂O)₂(NO₃)₄](NO₃)₂ (**1**_{Tb}; **1**_{Eu}); [Ln(odabco)₃](NO₃)₃·4.5H₂O (**2**_{Tb}; **2**_{Eu}); [Ln(odabco)₃]₂[Ln(NO₃)₆](NO₃)₃·3H₂O (**3**_{Tb}; **3**_{Eu}). **1**_{Ln} представляют собой полимеры из органических катионов (Hodabco)⁺, соединенных водородными связями в цепочки. В межцепочечном пространстве расположены акванитратные комплексы [Ln(H₂O)₂(NO₃)₄]⁻, а также свободные нитраты в качестве противоионов. **2**_{Ln} содержат трехмерную пористую решетку [Ln(odabco)₃]³⁺ с моноядерным октаэдрическим металлоцентром и неупорядоченными нитрат-анионами в порах. **3**_{Ln} содержат аналогичный координационный каркас, однако содержат в своих пустотах еще и крупные гексанитратные комплексы лантаноидов. Кристаллические структуры полученных соединений были установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА), а их чистота и стабильность подтверждены методами рентгенофазового анализа (РФА), элементного СНН, термогравиметрического анализа (ТГА) и ИК-спектроскопии

Для образцов были получены и обработаны спектры возбуждения и эмиссии, кинетические кривые затухания люминесценции. Для **3**_{Eu} были выявлены сенсорные свойства – тушение люминесценции суспензии каркаса в спиртовых растворах иодида, нитрита, хромата или дихромата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 121031700321-3).

Синтез новых (η^6 -арен)хромтрикарбонильных комплексов конденсированных кислородсодержащих гетероциклов

Ушакова П.С., Сазонова Е.В., Артемов А.Н., Гришина Н.Ю.

Нижегородский государственный университет им.

Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: pushakova58@gmail.com

Получение (η^6 -арен)хромтрикарбонильных комплексов на основе конденсированных гетероциклов с двумя атомами кислорода в составе является перспективным направлением современного металлоорганического синтеза.

В настоящей работе осуществлен синтез (η^6 -арен)хромтрикарбонильных комплексов 1,3-бензодиоксолов (**1-3**) и 1,3-бензодиоксанов (**4-6**) по реакции соответствующих лигандов с триамминхромтрикарбонилем (схема 1). Установлено, что в случае С(2)-замещенных гетероциклов возможно образование смеси экзо- и эндо-диастереомерных комплексов, отличающихся взаимным расположением в пространстве алкильного/арильного заместителя и $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы. Строение полученных соединений подтверждено различными методами исследования, в том числе РСА (рис. 1).

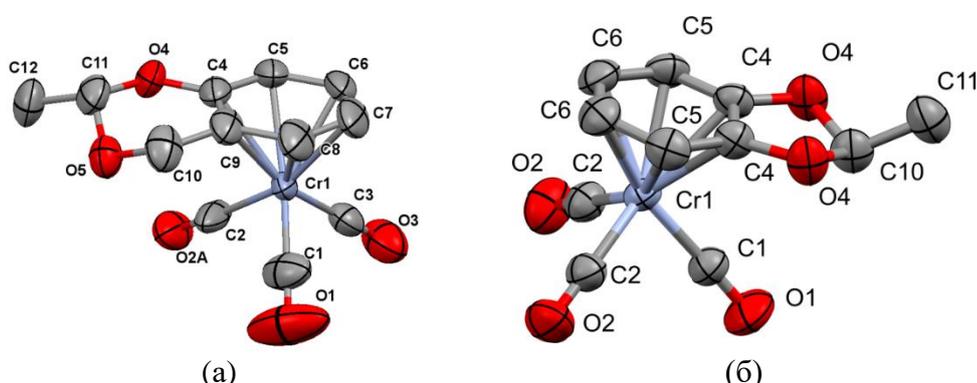
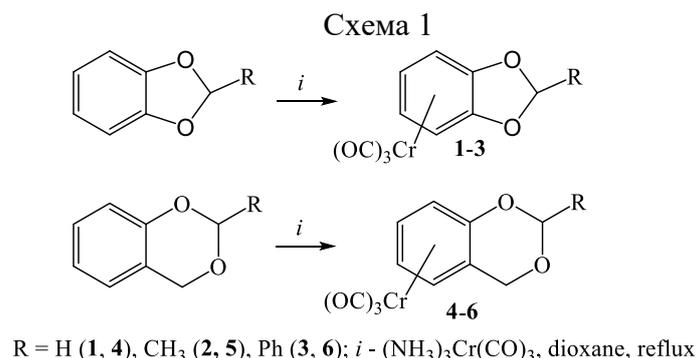


Рис. 1. Молекулярная структура соединений эндо-5 (а) и экзо-2 (б).

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

Синтез бензотиазол-замещенного фталоцианина

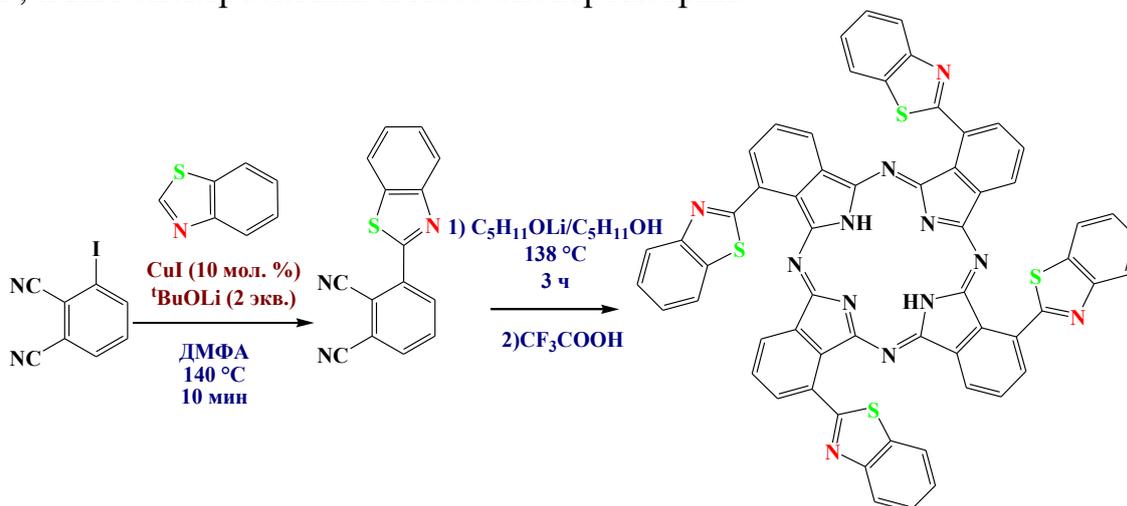
Фадеева Д.Н.¹, Шагалов Е.В.¹, Киселёв А.Н.², Лебедев М.А.¹, Майзлиш В.Е.¹,
Сырбу С.А.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
Иваново, Россия

Фталоцианины и их металлокомплексы представляют большую ценность для фундаментальных исследований благодаря наличию $18n$ -электронной системе сопряжения, которая придает всей молекуле термическую устойчивость и химическую стабильность. Модификация остова путем введения различных заместителей как в периферийные положения, так и в виде экстралигандов, позволяет использовать фталоцианины в качестве катализаторов, медицинских препаратов, красителей и фотосенсибилизаторов. Однако, фталоцианины, содержащие на периферии, гетероциклические фрагменты остаются малоизученными. Одними из наиболее интересных фармакофоров остаются бензотиазол и его производные, поскольку наличие такого фрагмента в структуре макрокольца может придавать антикоррозионные, каталитические и оптические свойства.

Целью данной работы является направленный синтез фталоцианина, содержащий на периферии макрогетероцикла фрагменты бензотиазола. Структуры полученных соединений были охарактеризованы методами УФ-, ¹H ЯМР, и ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-20140). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение N 075-15-2021-671)

Новые производные свинца (II) с редокс-активными лигандами: синтез, строение, оптоэлектронные свойства и электрохимическое поведение

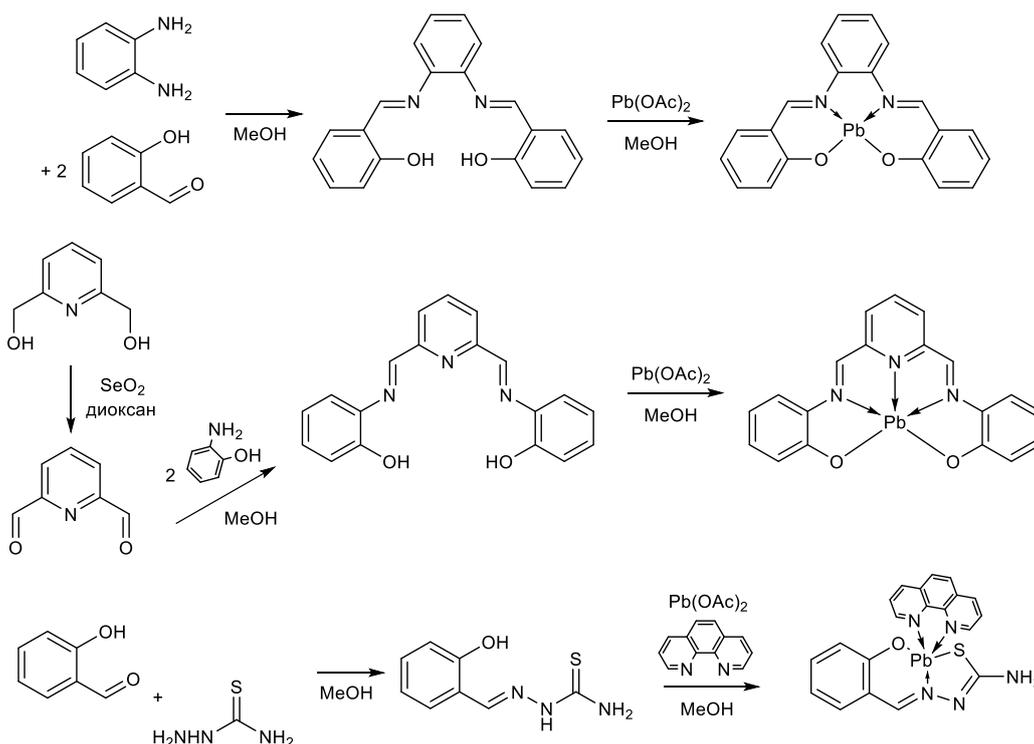
Федосеева С.А.^{1,2}, Крылова И.В.¹, Шангин П.Г.¹, Балычева В.А.¹,
Егоров М.П.¹, Сыроешкин М.А.¹

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

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

E-mail: Fedoseeva.sofya@yandex.ru

На фоне интенсивно развивающейся химии производных элементов 14-й группы с редокс-активными лигандами [1] менее всего внимания уделяется наиболее тяжелому из них – свинцу, а сведения об исследовании физико-химических свойств таких соединений практически отсутствуют. Вместе с тем данная область могла бы иметь существенные перспективы. В частности, только для свинца в ряду остальных тетрелов основным и наиболее устойчивым является двухвалентное состояние, т.е. только в его случае металлилены стабильнее четырехвалентных производных.



В настоящем докладе будут представлены результаты синтеза и исследования строения, оптоэлектронных свойств и электрохимического поведения новых производных свинца (II) с редокс-активными лигандами. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-73-10234-П).

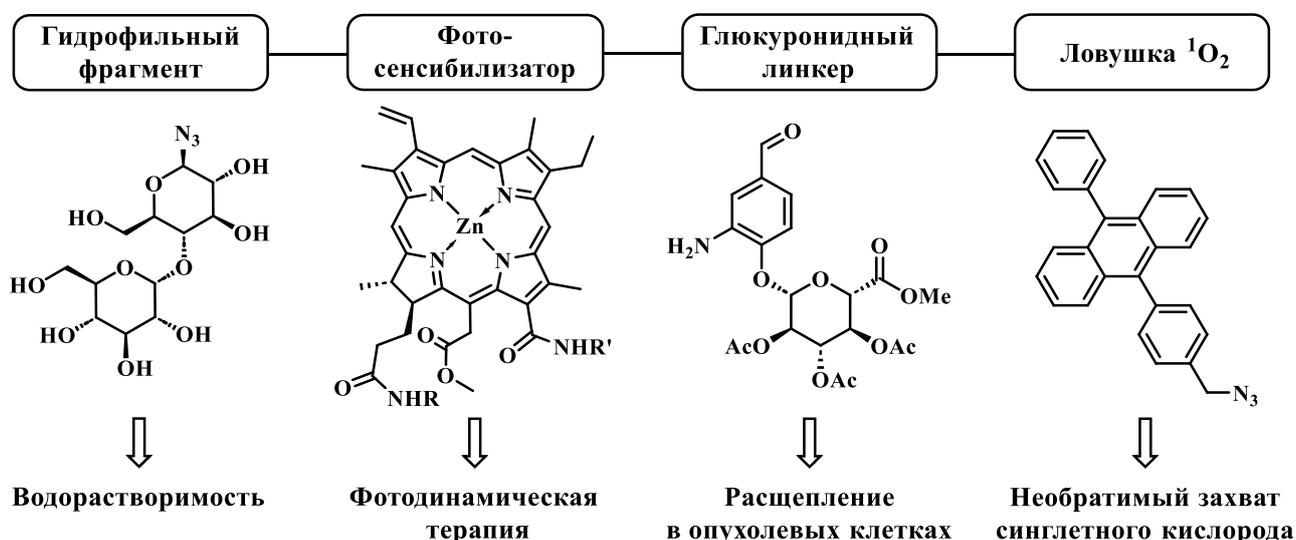
Синтез ферментативно-расщепляемого конъюгата металлокомплекса хлорина-е6 и «ловушки» синглетного кислорода для селективной терапии онкологических заболеваний

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

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

²НИИ химии макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия
E-mail: necatirhe@gmail.com

Разработана схема синтеза нового комбинированного конъюгата, состоящего из углеводсодержащего фотосенсибилизатора (металлокомплекс хлорина-е₆) [1], ферментативно-расщепляемого глюкуронидного линкера и ловушки синглетного кислорода (производное дифенилантрацена [2]). Селективность действия данного конъюгата основана на необратимом связывании продуцируемого при облучении фотосенсибилизатора синглетного кислорода в здоровых тканях, в то время как в клетках опухоли под действием фермента β-глюкуронидазы будет происходить расщепление конъюгата на независимые фрагменты [3], что позволит фотосенсибилизатору свободно генерировать цитотоксичный синглетный кислород.



Исследования свойств полученного модельного конъюгата будут являться отправной точкой в разработке новых селективных агентов ФДТ.

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

Список литературы

- [1] Kuzmina N.S. *et al.* // *Mend. Commun.* 2020. V. 30(2). P. 159-161.
 [2] Filatov M. A., Senge M. O. // *Mol. Syst. Des. Eng.* 2016. V. 1(3). P. 258-272.
 [3] Tranoy-Opalinski I. *et al.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2014. V. 74. P. 302-313.

Исследование гидролитической стабильности борных комплексов производных 1,3-дифенил-1,3-пропандиона

Филиппов М.В.¹, Кононевич Ю.Н.², Ионов Д.С.³, Музафаров А.М.²

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

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

³ Центр фотохимии, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

E-mail:maksim_filipov_000@mail.ru

Борные комплексы 1,3-дифенил-1,3-пропандионов, широко известные благодаря своей интенсивной флуоресценции, как в растворе, так и в кристаллах, имеют низкую гидролитическую стабильность, что ограничивает их широкое использование, в частности для флуоресцентной визуализации клеток. Однако, до сих пор не было работ по изучению взаимосвязи между структурой и гидролитической стабильностью соединений данного класса, что представляет большой практический интерес. Ранее [1] нами уже была изучена гидролитическая стабильность борных комплексов 1,3-дифенил-1,3-пропандиона в зависимости от типа лиганда при атоме бора – наибольшую устойчивость показал комплекс с пентафторфенильными циклами благодаря их гидрофобности. В настоящей работе изучена кинетика реакции гидролиза ряда производных DBMBF₂ с различной природой заместителей в фенильном кольце молекулы при различной температуре. По полученным тенденциям роста констант скорости гидролиза было установлено, что акцепторные заместители увеличивают скорость гидролиза, тогда как для донорных заместителей наблюдается обратный эффект.

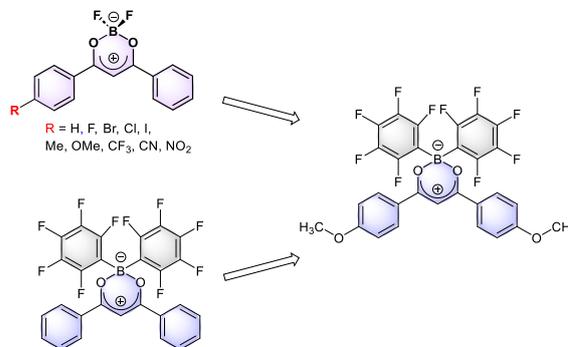


Таблица 1. Константы скорости реакции гидролиза борных комплексов.

Соединение	$k \times 10^6$ (с ⁻¹), 60 °С
DBMBF ₂	919 ± 3
DBMBF ₂ -OCH ₃	193.9 ± 0.8
DBMBF ₂ -CN	9060 ± 50
DBMB(C ₆ F ₅) ₂	32.6 ± 0,1
CH ₃ O-DBMB(C ₆ F ₅) ₂ -OCH ₃	0.44 ± 0.06

Таким образом, введение донорных групп в комплексы, содержащие пентафторфенильные циклы, позволило увеличить их стабильность на несколько порядков по сравнению с классическим DBMBF₂ (табл. 1).

Список литературы

[1] High Energy Chemistry, 2021, Vol. 55, No. 5, pp. 368–374.

Озонолиз соединений с фрагментом C=N: селективный подход к синтезу труднодоступных органических пероксидов

Фоменков Д.И.¹, Будехин Р.А.^{1,2}, Ярёмченко И.А.¹, Виль В.А.¹, Терентьев А.О.^{1,2}

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

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

E-mail: cpl.fom@gmail.com

В органическом синтезе пероксидам долгое время отводилась в основном роль окислителей. Однако на данный момент соединения этого класса привлекают всё больше внимания в качестве перспективных предшественников алкоксильных радикалов – реакционноспособных частиц, на основе перегруппировок которых разработан целый ряд процессов сочетания. Растущий синтетический потенциал класса органических пероксидов делает всё более актуальной разработку селективных методов синтеза его труднодоступных представителей.

Озонолиз алкенов является одним из классических подходов к синтезу органических пероксидов. Существенным недостатком озонолиза алкенов является образование двух реакционноспособных карбонил-оксидов (интермедиатов Криге), дальнейшие превращения которых приводят к образованию сложной смеси продуктов.

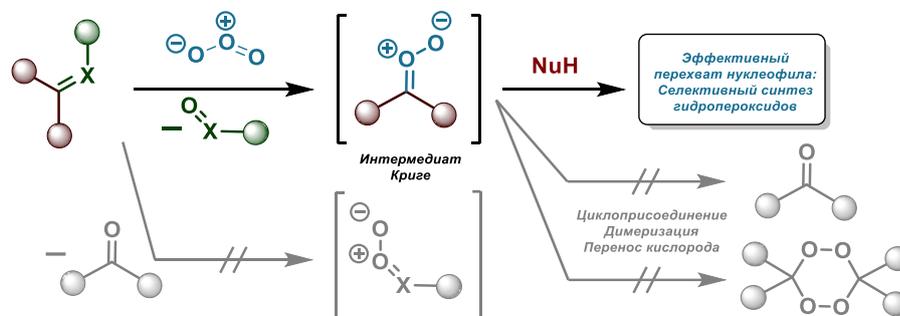


Рис. 1. Селективный синтез гидропероксидов из непредельных соединений

В настоящем исследовании предложена селективная альтернатива озонолизу алкенов в синтезе органических пероксидов – озонолиз C=N фрагмента. Использование данного подхода позволяет не только генерировать лишь один карбонил-оксид нужного строения из простейших производных карбонильных соединений, но и избегать побочных процессов циклоприсоединения, свойственных этим интермедиатам. На основе обнаруженной реакции разработан эффективный метод синтеза алициклических пероксидов, востребованных в качестве предшественников алкоксильных радикалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-43-04417.

Синтез липидной пролекарственной формы ингибитора киназ сигнального каскада PI3K

Фонарёва И.П., Запевалова М.В., Щегравина Е.С., Федоров А.Ю.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: fonareva.ira@mail.ru

Для поддержания пролиферации раковые клетки используют эффект Варбурга (аэробный гликолиз). Ключевую роль в активации и регуляции аэробного гликолиза играет PI3K/АКТ/mTOR сигнальный путь, осуществляющий контроль работы гликолитических ферментов, переносчиков глюкозы и молочной кислоты, деления и роста клетки, апоптоза. Ингибирование этого пути приводит к нормальному клеточному метаболизму.

В качестве базового соединения для ингибирования PI3K каскада был выбран гедатолисиб [1], ввиду высокой аффинности к целевым киназам, селективности действия и хорошей биодоступности. В работе предложена и синтезирована его пролекарственная форма на основе фосфатидилхолина.

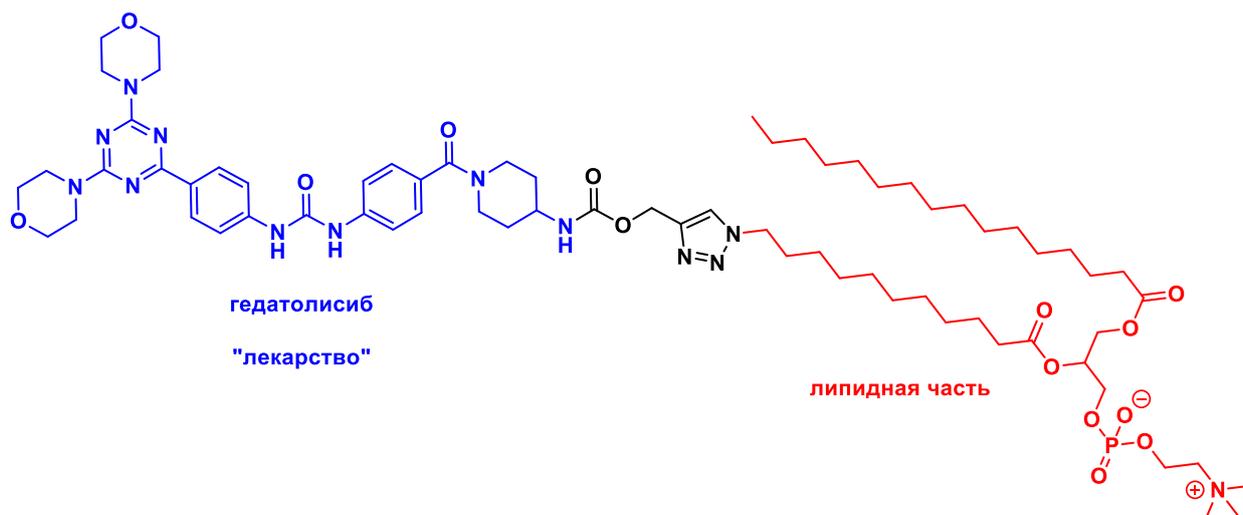


Рис. 1. Липидное пролекарство на основе гедатолисиба

Список литературы

- [1] A.M. Venkatesan et al. // J. Med. Chem. – 2010. – № 53. – С. 2636–2645.

Пиролиз С-тиенил- и S-селенофенилтетразолов

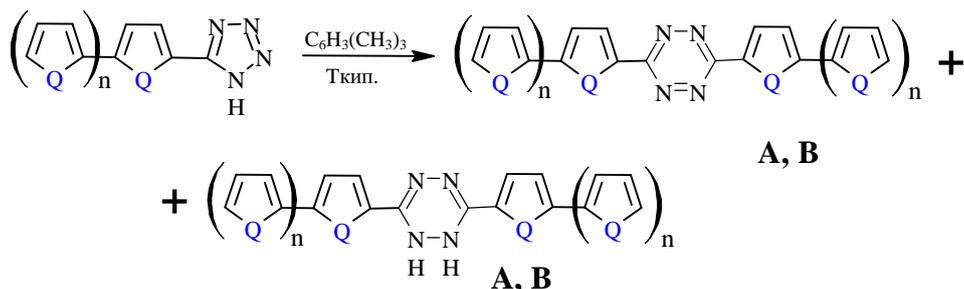
Хамина М.Е., Юдашкин А.В.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: borks@mail.ru

С-арилтетразолы являются интересными структурными материалами в термическом синтезе различных гетероароматических линейных полициклических систем, проявляющих свойства эффективных люминофоров, лазерных красителей и маркеров биохимических процессов [1]. Длительная дефлегмирование в кипящем мезителене приводит к образованию дифенилтриазола и его N-амина, дифенилтетразина, дифенилдигидротетразина, трифенилтриазина с выходами 32%, 5%, 13%, 16% и 14% соответственно [2].

Пиролиз С-тиенил-, С-селенофенил-, С-2,2'-битиенил- и С-2,2'-биселенофенилтетразолов в аналогичных условиях сопровождается, по-видимому, выбросом азота и димеризацией фенилнитриламинов в дифенил- и дифенилдигидротетразины с выходом 35-45% и некоторым количеством дифенилтриазола и трифенилтриазина.



Q = S, Se; n = 0, 1

A_S - Th, A_{2S} - BTh; B_{Se} - Se, B_{2Se} - BSe

Масс-спектрометрия синтезированных соединений отмечена молекулярными ионами и типичными каналами распада характеризующими тетразиновые и триазольные структуры, пентациклические линейные системы интенсивно люминесцируют в области УФ спектра с квантовыми выходами эквивалентными известному РОРОР.

Список литературы

- [1] Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. // Органические люминофоры. М.: Химия. 1976. 343 с.
 [2] Huisgen R., Sauer J., Sedal M. // Chem. Ber. 1961. 94. P. 1555-1558.

Перспективные ингибиторы синтеза АТФ для терапии неалкогольной жировой болезни печени

Хасханова И.М.¹, Шеленкова И.Е.¹, Нестерова А.И.¹, Лавринова П.Е.¹,
Вадехина В.В.², Островерхов П.В.¹, Абакумов М.А.²

¹*Институт тонких химических технологий, МИРЭА – Российский
технологический университет, Москва, Россия*

²*Российский Национальный Исследовательский Медицинский Университет им.
Н.И. Пирогова, Москва, Россия
E-mail: ihashanova@yandex.ru*

На сегодняшний день неалкогольная жировая болезнь печени (НАЖБП) является одним из самых распространенных хроническим заболеванием печени и затрагивает, в основном, пациентов, страдающих от сахарного диабета второго типа (СД-2). По данным исследований [1] совокупная распространенность НАЖБП во всем мире составляет 32% на 2023. Для эффективного контроля и лечения этого метаболического расстройства существует ограниченное количество медикаментозных методов, специфичных для НАЖБП. При возникновении осложнений таких как: фиброз и цирроз печени возможно оказание лишь паллиативной помощи или использование трансплантации. В связи с этим возникает необходимость разработки лекарственного средства для успешного лечения НАЖБП.

Так, 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ) способный изменять активность митохондрий является довольно многообещающей молекулой и может быть использован для безопасного и эффективного лечения НАЖБП. 2,4-ДНФ действует как протонофор, рассеивая градиент митохондриальных протонов и способствуя тепловому рассеянию энергии в результате окисления митохондриального субстрата. Непродолжительное время препарат использовался для борьбы с лишним весом, однако по причине нейро- и кардиотоксичности был отозван с фармацевтического рынка. Серьезные побочные эффекты от использования 2,4-ДНФ требует разработки эффективной лекарственной формы для снижения токсического действия и доставки препарата в печень.

В настоящее время имеется мало экспериментальных работ, направленных на разработку лекарственной формы 2,4-ДНФ для перорального и инвазивного введения. В данной работе был разработан и синтезирован ряд простых эфиров 2,4-ДНФ с повышенной липофильностью для снижения токсичности и адресной доставки в печень. Активность полученных производных подтверждали в ходе испытаний *in vitro*.

Список литературы

[1] Teng M. L. P. et al. Global incidence and prevalence of nonalcoholic fatty liver disease //Clinical and Molecular Hepatology. 2023. Т. 29. С. 32.

Взаимодействие водной щелочи с некоторыми галогенидами органосурьмы(V) и органовисмута(V)

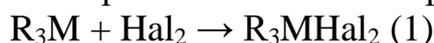
Хотина Д.А.¹, Гасаненко А.А.², Гущин А.В.¹

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

²Школа МШСО, Москва, Россия

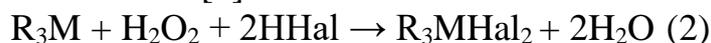
E-mail: darya.khotina@bk.ru

Органические галогенпроизводные сурьмы(V) и висмута(V) типа R_nMX_{5-n} хорошо известны в литературе. Они являются исходными веществами для получения различных типов органических соединений висмута(V) и сурьмы(V), таких как карбоксилаты, сульфонаты, оксиматы, феноляты, карбонаты, сульфаты и др. Наиболее доступными являются дигалогениды триорганосурьмы(V) и триоргановисмута(V), которые получают одностадийным методом из соответствующих производных R_3Sb и R_3Bi взаимодействием с галогенами при комнатной температуре [1]:



где Hal = Cl, Br, I; M = Sb; R = Alk, Ar; M = Bi; R = Ar

В качестве растворителя используются хлороформ. Выход составил 80-90%. Вместо галогенов может быть использован пероксид водорода в присутствии галогеноводородных кислот в [2]:



где M = Sb; R = Ph; Hal = Cl, Br; M = Bi; R = Ar; Hal = Cl, Br

Известно, что щелочной гидролиз органогалогенидов сурьмы и висмута избытком NaOH приводит к соответствующим гидроксидам. Нами изучено взаимодействие дигалогенидов трифенилсурьмы и -висмута с разбавленным раствором щелочи при комнатной температуре.



Навеску Ph_3BiCl_2 массой 0.0767 г (0.1528 ммоль) растворяли в 3 мл толуола, добавляли 2 капли 1%-ного водно-спиртового раствора фенолфталеина и титровали 0.0976М водным раствором NaOH. Эквивалентный объем титранта составил 3.4 мл. Количество щелочи равнялось 0.3318 ммоль. Реакция была воспроизведена несколько раз, определено среднее значение и относительная ошибка. Аналогично проводили реакцию с Ph_3SbBr_2 , Ph_3SbCl_2 , Ph_4SbBr с водным раствором щелочи.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, БЧ госзадания, проект FSWR-2023-0025.

Список литературы

- [1] Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. -483 с.
[2] Гущин А.В. Дисс. докт. хим. наук, 1998, Нижний Новгород. -283 с.

Азолилметилазолы – основа новых фунгицидных препаратов

Цаплин Г.В.¹, Шуракова А.О.¹, Климонов А.И.¹, Башкалова Е.И.¹,
Маркасов Г.В.¹, Алексеенко А.Л.^{1,2}, Попков С.В.¹

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

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
E-mail: tsaplin.g.v@mustr.ru

В современной медицинской химии особое место занимают препараты для лечения грибковых заболеваний. Наиболее распространенным и эффективным классом являются азолы, с фармакофорной группой имидазолом или 1,2,4-триазолом. Они обладают системным действием и низкой токсичностью. Азолы ингибируют биосинтез эргостерина, действуя на ланостерин-альфа-деметилазу (CYP51Y), что приводит к нарушению проницаемости мембраны грибной клетки. Они применяются в клинической практике и входят в топ 200 самых продаваемых лекарственных препаратов, как, например, вориконазол [1].

Работа посвящена разработке нового дизайна азолов для лечения грибковых заболеваний на основе 1,2,4-триазол-1-илметилазолов с характерным изменением строения действующих веществ с разветвленного на протяженный (Рисунок 1). [1,2,3].

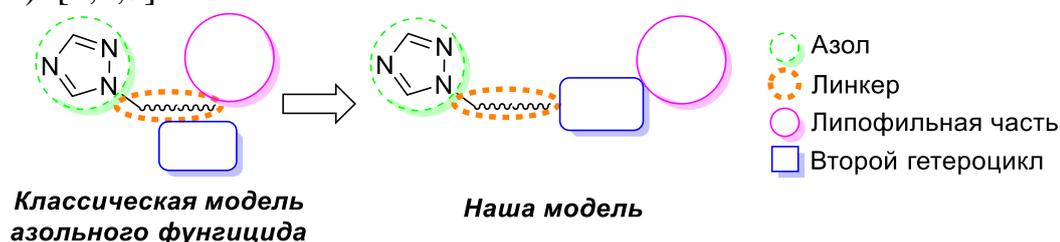


Рисунок 1 – Новый подход к дизайну фунгицидов

Разработаны методы получения новых рядов соединений и показана их высокая эффективность в биологических испытаниях *in vitro*.

Список литературы

- [1] Г. В. Цаплин, А. С. Золотухина, Е. А. Алексеева и др. // Известия Академии наук. Сер. хим. 2023. Т. 72. № 9. С. 2125–2132.
 [2] Патент РФ № 2757808 (2021). Цаплин Г.В. и др.
 [3] Патент РФ № 2794339 (2023). Цаплин Г.В. и др.
 [4] Г. В. Цаплин, Е. И. Башкалова, А. Л. Алексеенко, С. В. Попков // Журнал общей химии. 2023. Т.93. №13. С.1846-1853.

Нанокластеры Ag(0), стабилизированные полисахаридными лигандами: соотношения «диаметр кластеров – размер макромолекулярной оболочки – стабильность кластеров – фунгистатическая активность»

Цветкова И.Н., Кособуко Е.М., Демидов В.Н.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: its1@mail.ru

Нанокластеры Ag(0), стабилизированные органическими полимерами, привлекают к себе в настоящее время особенное внимание в связи с их выраженными антибактериальными, фунги- и цитостатическими противоопухолевыми свойствами. Среди стабилизирующих нанокластеры AgNPs@L поверхностно-связанных периферических макромолекулярных лигандов L важную роль играют полисахариды: крахмал, пектины, целлюлоза [1, 2], в том числе и целлюлозные гидрогели [3]. Ранее нами были синтезированы нанокластеры AgNPs@L, в которых в качестве L были использованы гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ), крахмал (КР), пектин (ПК), метоксилированные ГЭЦ и КР и гидролизованные КР и ПК [4]. Были исследованы фунгистатические свойства таких нанобиокомпозиций по отношению к грибам *Ulocladium chartarum* и установлено, что максимальная биоактивность характерна для метоксилированных полисахаридов. В настоящей работе обсуждаются соотношения: «средний диаметр кластеров Ag(0) – размер макромолекулярной полисахаридной оболочки – стабильность кластеров Ag(0) – фунгистатическая активность». Выявлены две противоречивые тенденции. Установлено, что увеличение размеров полимерной оболочки естественным образом ведет к повышению стабильности малых кластеров Ag(0), что, с одной стороны, усиливает биоактивность систем, благодаря наноразмерным эффектам, но, с другой стороны, провоцирует одновременно и её понижение из-за уменьшения биодоступности AgNPs@L, вызванной большими размерами лигандной оболочки. Работа выполнена в ИХС РАН, тема госбюджета: “Физико-химич. основы неорган. синтеза микро- и наноструктур. неорган., органо-неорган. и керамич. материалов и покрытий для био-, энерго- и ресурсосберег. технологий” (102105050 1070-0-1.4.3, № 0097-2022-0006).

Список литературы

- [1] Sridhar Sanyasi, Rakesh Kumar Majhi, Satish Kumar et al. // Scientific Reports. 2016. 6:24929. 16 p.
- [2] K. Hileuskaya, A. Ladutska, V. Kulikouskaya et al. // Colloids and Surfaces A. 2020. V. 585. (Suppl 1):124141. 32 p.
- [3] Мартакова Ю.В. Автореф. дисс...к.х.н. 02.00.06. Сыктывкар. 2017. 23 с.
- [4] Демидов В.Н., Панина Л.К., Богомоллова Е.В. и др. // Успехи медицинской микологии. 2018. Т.18. С.115-118.

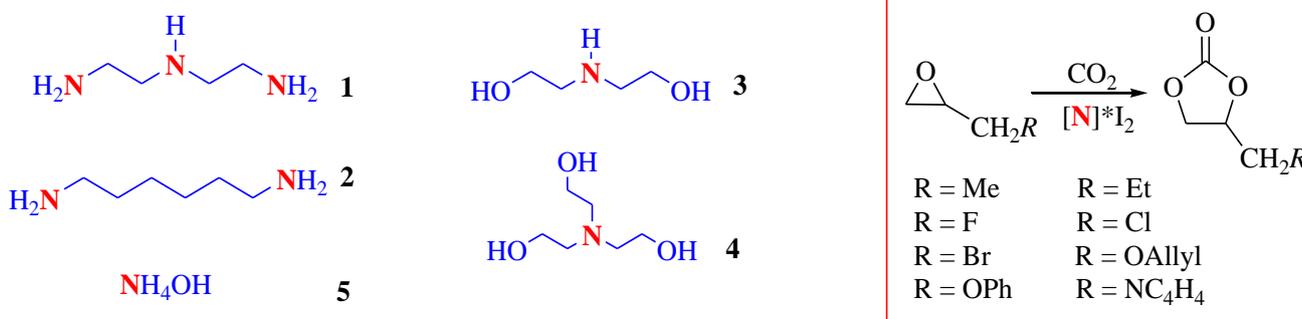
Смеси аминов и йода как катализаторы фиксации углекислого газа в циклические органические карбонаты

Черкасова П.В., Любимов С.Е.

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

E-mail: polina121633@gmail.com

CO₂ является одним из массовых побочных продуктов промышленного производства, одновременно выступая в качестве парникового газа, что стимулирует изучение его превращения в массово используемые коммерческие продукты. Одним из эффективных и удобных в синтетическом плане подходов является использование CO₂ в качестве синтона для формирования органических циклических карбонатов из эпоксидов.



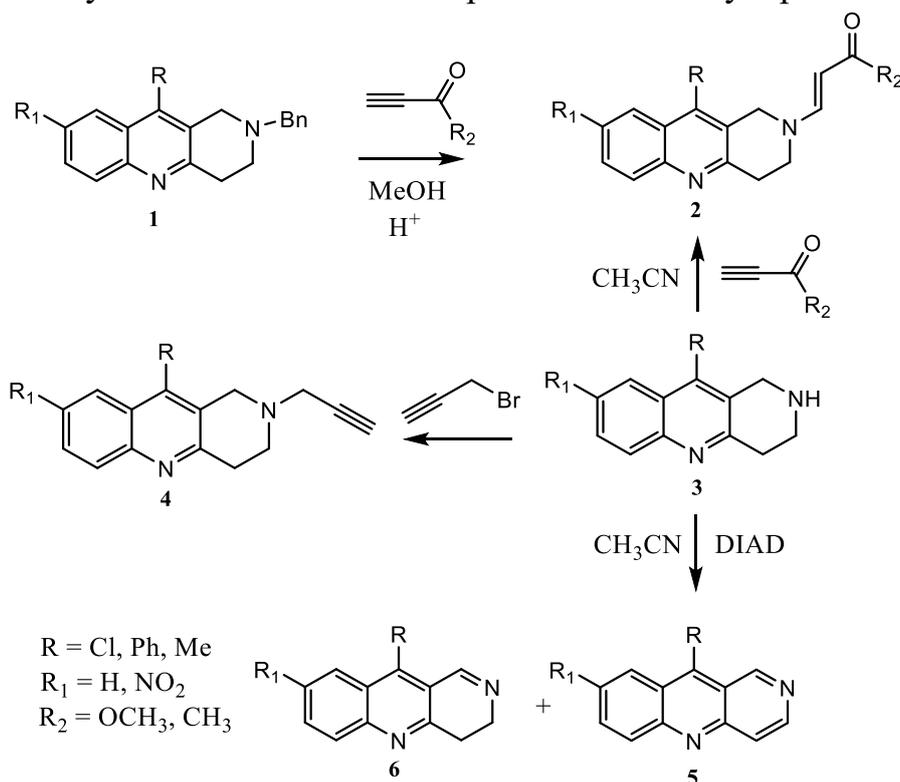
Смешением ди- и триаминов (1,2), с иодом получены эффективные катализаторы для получения циклических карбонатов из эпоксидов и CO₂. Активность данных каталитических систем может быть увеличена добавлением 2,2,2-трифторэтанола. Найдены новые доступные катализаторы для реакции присоединения CO₂ к эпоксидам, формируемый путем простого смешения ди- или триэтанолamina (3,4) и йода.[1,2] Эффективность данной каталитической системы возрастает с добавлением силикагеля. Путем смешения йода и водного раствора аммиака (5) может быть получен катализатор, пригодный для перевода эпоксидов в органические карбонаты. Каталитическая система показывает большую активность в случае субстратов, содержащих акцепторные заместители. Добавление силикагеля и повышение давления CO₂ к реакционной смеси способствуют ускорению реакции.

Список литературы

- [1] S. E. Lyubimov, P. V. Cherkasova, R. R. Aysin, *INEOS OPEN*, **2022**, 5, 7–9.
 [2] S. E. Lyubimov, P. V. Cherkasova, R. R. Aysin, *INEOS OPEN*, **2022**, 5, 38–41.

Изучение реакционной способности бензо[*b*]нафтиридиновЧерникова С.Л.¹, Куликова Л.Н.¹¹Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва, РоссияE-mail: claireatevs@gmail.com

Производные ряда бензонафтиридина представляют интерес для синтетической и медицинской химии благодаря выявленным биологически активным свойствам [1]. Исходные бензонафтиридины 1, 3 были получены по реакции Ниментовского или по реакции Фридлендера, что позволяет варьировать заместители в 10 положении. В данной работе будут представлены последние результаты изучения взаимодействия бензо[*b*][1,6]нафтиридинов с активированными алкинами, реакции переалкилирования, фенилэтилирования, окисления. Для всех полученных новых производных были исследована биологическая активность, показано, что некоторые из них проявляют высокую способность ингибировать МОА и бутирилхолинэстеразу.



Список литературы

[1] Kulikova L.N., Raesi G.R., Levickaya D.D., Purgatorio R., La Spada G., Catto M., Altomare C.D., Voskressensky L.G. // *Molecules*, 2023, 28(4), 1662.

Превращения оксима метилпирофеофорбида а под действием реагента Мукаяма

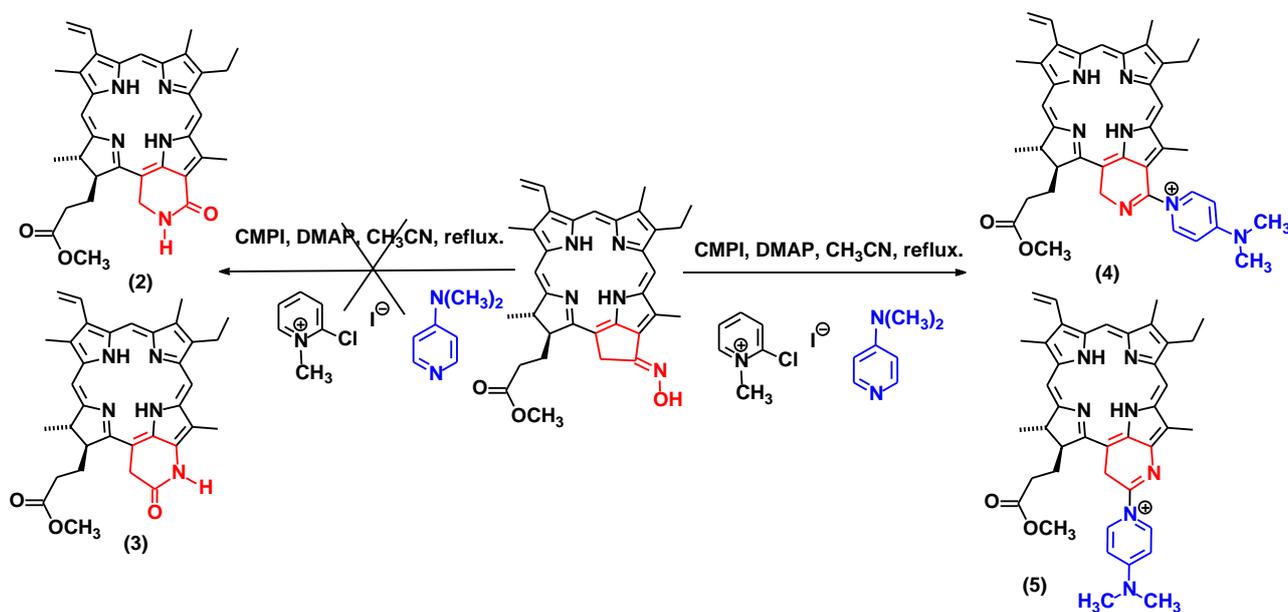
Чернышева Е.А., Белых Д.В.

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН,

Сыктывкар, Россия

E-mail: echer93@mail.ru

Производные хлорофилла *a* интенсивно изучаются в качестве фотосенсибилизаторов медицинского назначения. Известно, что наличие экзоцикла и его природа существенно влияют как на спектральные характеристики соединения, так и на собственную токсичность производных хлорофилла *a* [1]. В связи с этим синтез хлоринов с экзоциклами различной природы представляет значительный интерес. В настоящей работе изучены превращения оксима метилпирофеофорбида *a* (1) под действием реагента Мукаяма (СМРІ). Показано, что вместо ожидаемых продуктов реакции Бэкмана с циклоамидным фрагментом (2, 3) в ходе конкурирующей реакции с диметиламинопиридином образуются катионные производные с шестичленным экзоциклом (4, 5).



Список литературы

- [1] Пылина Я.И., Худяева И.С., Белых Д.В. // Макрогетероциклы 2022. Т. 15. №1. С. 25-33.

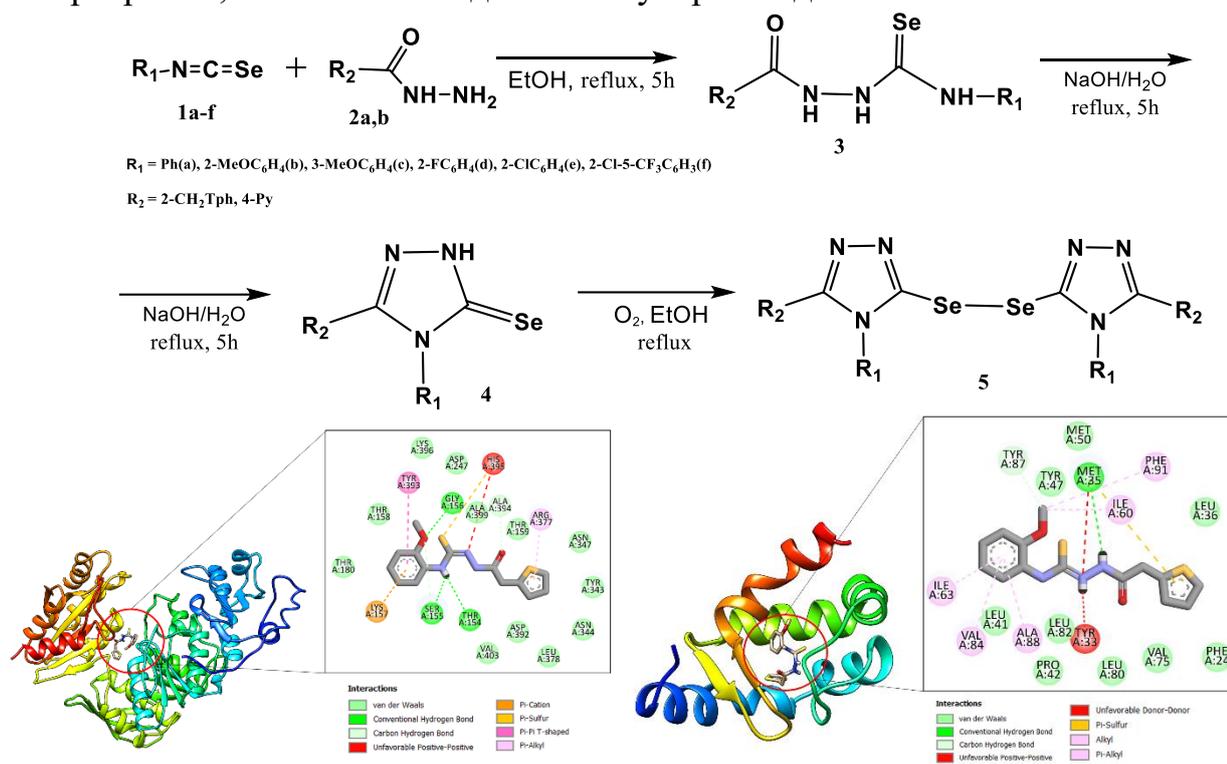
Ацилселеносемикарбазиды и 2,4-дигидро-3h-1,2,4-триазол-3-селоны. синтез и биологическая активность

Чипинский Е.В.¹, Аскеров Р.К.², Османов В.К.¹

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

²Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан.
E-mail: snc090569@mail.ru

Селеносодержащие органические соединения вызывают значительный интерес химиков и фармацевтов благодаря наличию у них широкого спектра биологической активности, включающего противоопухолевые, кардиопротекторные, антибактериальные, фунгицидные и противовирусные эффекты. Нами синтезированы новые, ранее неизвестные ацилселеносемикарбазиды и 2,4-дигидро-3h-1,2,4-триазол-3-селоны. Бактерицидная и фунгицидная активность полученных соединений была изучена на культурах бактерий и микрогрибов, а так же методом молекулярного докинга.



Установлено, что соединения **3aa**, **3ba**, **3ca**, **3ea**, **3eb**, **4aa** и **4bb** обладают сильной фунгицидной активностью, а соединения **3ba**, **4aa** и **4bb** проявляют бактерицидную активность против грамположительных и грамотрицательных бактерий. Синтезированные нами аналоги этих соединений, у которых селен был заменен на серу, практически не проявляют бактерицидных и фунгицидных свойств.

Синтез и изучение биологической активности
1,3,4-тиадиазол содержащих стероидов эстранового ряда

Чурсин А.Ю.¹, Уваров Д.Ю.¹, Горшкова О.А.¹, Малахова В.Р.¹, Трибе Е.А.¹,
Волкова Ю.А.¹, Сальникова Д.И.,³ Щербаков А.М.,³ Заварзин И.В.¹

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

² НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина Минздрава России, Москва, Россия

E-mail: aychursin23@gmail.com

Гетеростероиды – важный класс органических соединений, играющий ключевую роль в медицине. В частности, стероиды, модифицированные гетероциклическим заместителем, проявляют антипролиферативную активность в отношении гормонально-зависимых форм рака [1]. На сегодняшний день малоизученными являются стероиды, содержащие тиадиазольный фармакофорный фрагмент [2, 3]. В связи с этим, актуальной является разработка эффективного метода синтеза тиадиазол-замещенных стероидов, а также оценка их биологической активности. В настоящей работе нами впервые был синтезирован ряд 1,3,4-тиадиазол замещенных стероидов эстранового ряда. Было показано, что тиогидразиды могут вступать в реакцию гетероциклизации с формил-замещенными стероидами с образованием 1,3,4-тиадиазолинов, которые в присутствии DDQ *in situ* окисляются до 1,3,4-тиадиазолов. Было продемонстрировано, что в гетероциклизацию вступают как ацетамид-, так и фосфорил-замещенные тиогидразиды. В зависимости от природы заместителей в стероидном ядре и тиогидразиде выходы продуктов варьировались в диапазоне от 34% до 78%. Полученные соединения обладают антипролиферативной активностью в отношении линий клеток рака молочной железы на микромолярном уровне.

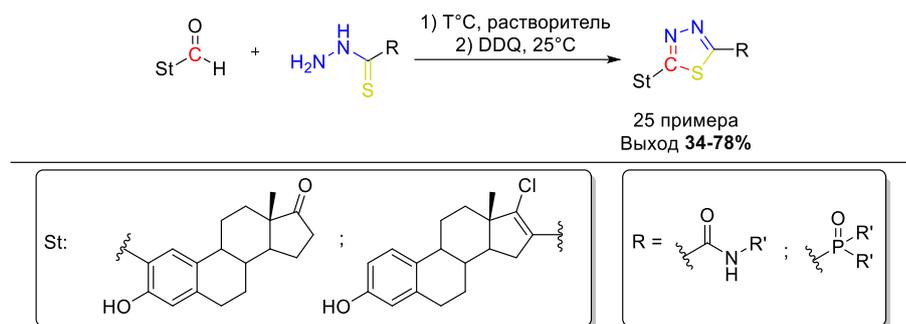


Схема 1. Синтез ацетамид- и фосфорил-1,3,4-тиадиазол содержащих стероидов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 22-13-00161.

Список литературы

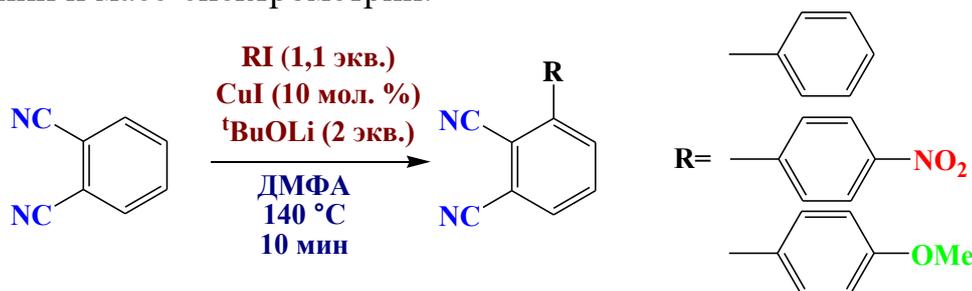
- [1] Ayan D., Maltais R., Hospital A., Poirier D. *Bioorg. Med. Chem.*, **2014**, 22(21), 5847–5859.
 [2] Jain A. K., Sharma S., Vaidya A., Ravichandran V., Agrawal R. K. *Chem Biol Drug Des*, **2013**, 81(5), 557–576.
 [3] Zavarzin I. V., Antonov Y. S., Chernoburova E. I., Shchetinina M. A., Kolotyorkina N. G., Shashkov A. S. *Russ Chem Bull*, **2013**, 62(12), 2603–2608.

Cu-катализируемая направленная функционализация фталонитрила

Шагалов Е.В.¹, Калинина К.А.¹, Киселёв А.Н.², Майзлиш В.Е.¹, Сырбу С.А.^{1,2}¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
Иваново, Россия

Катализ переходными металлами, позволяющий создавать соединения с «жесткой» C-C связью между двумя различными ароматическими фрагментами, стал как никогда актуальным, поскольку данный подход приводит к расширению *n*-электронной системы сопряжения и дает возможность не только придавать молекуле нужные полезные свойства (каталитические, физико-химические и электрохимические свойства), но и достаточно точно их варьировать[1]. Для этой цели наиболее часто используются Pd-катализируемые реакции кросс-сочетаний Сузуки, Соногаширо, Кумады и Хека. Однако, все они имеют и существенные недостатки - дороговизна катализатора, большая продолжительность синтеза, необходимость присутствия определенных функциональных групп в составе молекул-субстратов и др. Поэтому существует потребность в разработке новых каталитических систем, позволяющих обойти эти неудобства.

Целью данной работы является Cu-катализируемая модификация C-H связи в молекуле фталонитрила используя в качестве субстратов различные арилыдины. В работе представлены различные варианты каталитических систем на основе алкоксидов щелочных металлов. Структуры полученных соединений были охарактеризованы методами УФ-¹H ЯМР, ¹³C ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-20140). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение N 075-15-2021-671).

Список литературы

[1] Shagalov E.V., Pogonin A.E., Maizlish V.E., Kiselev A.N., Syrbu S.A. *ChemChemTech*. 2023; 66.

Повышение колористической концентрации пигмента оранжевого Ж

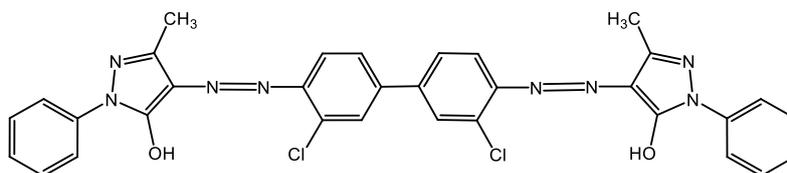
Шарова А.Е., Данилова Е.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
Россия

E-mail: danilova@isuct.ru

В настоящее время жесткая конкуренция на мировом рынке производства органических красителей и пигментов требует разрабатывать конкурентоспособные продукты, которые обладали бы определенным набором качественных характеристик (колористическая концентрация, цвет, интенсивность, укрывистость и пр.). Одним из основных показателей качества выпускной формы пигмента является колористическая концентрация. Этот показатель зависит от ряда факторов: формы кристалла, пространственного строения молекулы, состава и концентрации примесей.

Известно, что Пигмент оранжевый Ж нашел широкое применение в полиграфической промышленности для офсетной и глубокой печати, лакокрасочной – для производства эмалей общего назначения, часто используется в производстве резины и резинотехнических изделий, а также для производства водных пигментных паст для текстильной печати. В этой связи повышение колористической концентрации отечественного пигмента является актуальной задачей.



Пигмент оранжевый Ж

В настоящее время используют различные методы для улучшения качественных показателей Пигмента оранжевый Ж: удаление водорастворимых примесей, использование мицеллярных растворов и наночастиц растворов металлов.

Пигмент, полученный по традиционной технологии имеет колористическую концентрация 100,5 %. Для ее увеличения нами предложено при получении пигмента вводить поверхностно-активные вещества и дополнительно ввести новую азосоставляющую, которая позволила получить хороший желтоватый оттенок.

На основании проведенных исследований, было выявлено, что получение Пигмента оранжевого Ж с использованием ПАВ повышает колористическую концентрацию на 9 %, а введение дополнительной азосоставляющей – на 7 %.

Таким образом, мы показали, что принятые решения благоприятны для внедрения в технологию.

Гетерогенный фотокатализ на $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в реакции фторалкилирования трифторметилстиролов

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

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет Москва, Россия

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

E-mail: AlexseySharygen@yandex.ru

Фотокатализ видимым светом является одним из наиболее перспективных инструментов современной органической химии, позволяющим решать такие сложные задачи, как селективная функционализация кратных связей и ароматических систем. Хорошо изученным является гомогенный фотокатализ с использованием комплексов переходных металлов и органокатализаторов.

Гетерогенный фотокатализ на основе полупроводниковых материалов представляет собой достойную альтернативу гомогенному фотокатализу, однако в отличие от последнего он слабо представлен в синтетической практике. Среди полупроводниковых катализаторов особое место занимает графитоподобный нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$, характеризующийся стабильностью, простотой получения и отделения, мощными окислительными и восстановительными свойствами и высокой эффективностью при облучении видимым светом. Это делает гетерогенный фотокатализ на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ отличной платформой для радикальных окислительно-восстановительных процессов, что открывает многообещающий путь для внедрения его в тонкий органический синтез. [1]



Рис. 1. Реакция фотохимического трифторалкилирования трифторметилстиролов

В данной работе трифторметильные радикалы, образующиеся при гетерогенном фотокатализе на $g\text{-C}_3\text{N}_4$, используются для селективного фторалкилирования α -трифторметилстиролов с образованием фторалкилзамещенных *гем*-дифторалкенов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-73-00083).

Список литературы

[1.] Ghosh I., Khamrai J., Savateev A., Shlapakov N., Antonietti M., König B. // Science. 2019. Vol. 365. P. 360-366.

Получение пиррофеофорбида *a* из феофитина *a*

Швитай А.М.¹, Белых Д.В.²

¹Сыктывкарский государственный институт им. Питирима Сорокина,
Сыктывкар, Россия

²Институт химии Коми НЦ Уро РАН, Сыктывкар, Россия
E-mail: shvitaj@yandex.ru

Пиррофеофорбид *a* является коммерчески доступным, широко распространенным веществом для синтеза порфириновых соединений, основой для создания лекарственных препаратов и других модификаций [1].

В настоящее время пиррофеофорбид *a* получают из феофитина *a* в две стадии, проводя последовательно декарбоксилирование экзоцикла и гидролиз фитилпропионатного заместителя последовательно [2,3].

В данной работе было изучено превращение феофитина *a* в смеси уксусной и соляной кислоты в соотношении 1 к 1. Показана возможность осуществления одновременного декарбоксилирования экзоцикла и гидролиза фитилпропионатного заместителя, подобраны оптимальные условия для проведения реакции.

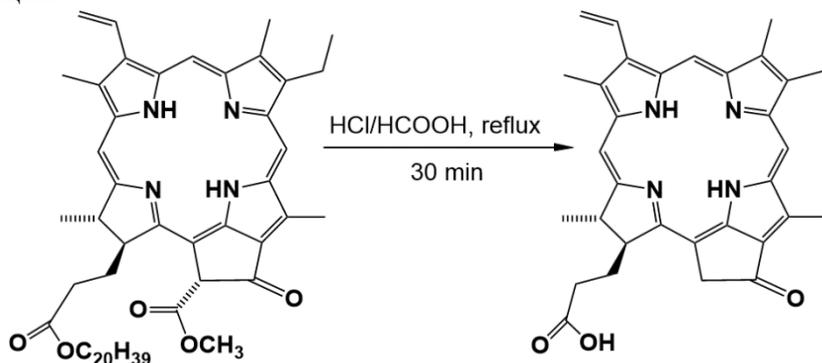


Рис. 1. Получение пиррофеофорбида *a*.

Список литературы

- [1] Ioanna Stamatí 1, Marina K Kuimova, Mattia Lion et. al. // Photochem Photobiol Sci. 2010 Jul 30;9(7)/
- [2] К.А. Аскарров, Б.Д. Березин, Р.П. Евстигнеева и др. Порфирины: структура, свойства, синтез / под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1985. 334 с.
- [3] Худяева И.С. Шевченко О.Г. Белых Д.В. // Известия Академии наук. Серия химическая, 2020. № 4. С. 742-750.

Диацетилиминоксильный радикал как реагент для окислительной функционализации алкенов с образованием связи С-О

Шевченко М.И.^{1,2}, Будников А.С.¹, Крылов И.Б.¹, Терентьев А.О.¹

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

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

E-mail: mishashev4enko@yandex.ru

Селективная дифункционализация непредельных соединений представляет интерес в качестве удобного и прямого подхода к синтезу сложных структур для органического синтеза, поскольку позволяет вводить две функциональные группы в одну стадию одновременно. Радикальная функционализация открывает доступ к синтезу соединений, которые трудно получить методами, основанными на ионных и металл-катализируемых реакциях.

В настоящей работе исследуются процессы присоединения по кратной С=С связи алкенов диацетилиминоксильного радикала – стабильного и стерически незатрудненного оксимного радикала, синтезированного в нашей лаборатории [1]. Было исследовано взаимодействие диацетилиминоксила с различными виниларенами, алифатическими алкенами и сопряженными диенами (схема 1). В зависимости от структуры алкена наблюдалось образование продуктов ди-присоединения или аллильного замещения атома водорода. Помимо этого, на ряде виниларенов наблюдалась нехарактерная для радикальных реакций закономерность, заключающаяся в том, что более стерически затрудненные алкены вступали в реакции с более высокими выходами продуктов С-О сочетания.

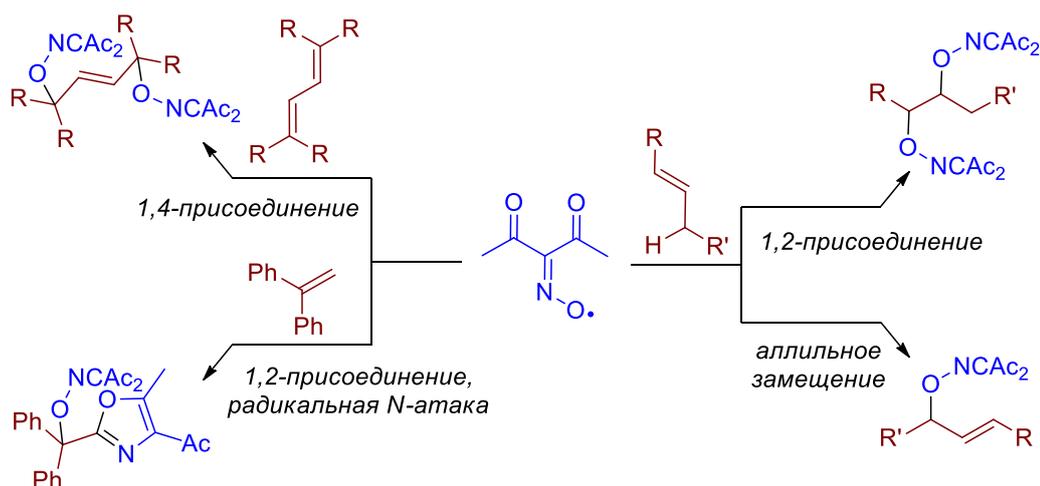


Схема 1. Взаимодействие диацетилиминоксила с алкенами.

Список литературы

- [1] A. S. Budnikov, I. B. Krylov, A. V. Lastovko, R. A. Dolotov, M. I. Shevchenko, A. O. Terent'ev // *Org. Biomol. Chem.*, 2023, **21**, 7758-7766.

Первый пример реакции IMDAV в ряду 3-(2-тиенил)пропаргиламинов

Шелухо Е.Р., Зайцев В.П.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: jshelukho@gmail.com

Ранее на кафедре органической химии РУДН проводились исследования реакционной способности тиенилаллиламинов **1** в реакции IMDAV (от англ. IntraMolecular Diels–Alder Vinylarene) с малеиновым ангидридом и его производными. Было установлено, что такое взаимодействие приводит к образованию конденсированных тиеноизоиндолкарбоновых кислот **2** и **3** «ароматического» и «неароматического» характера (схема 1). [1]

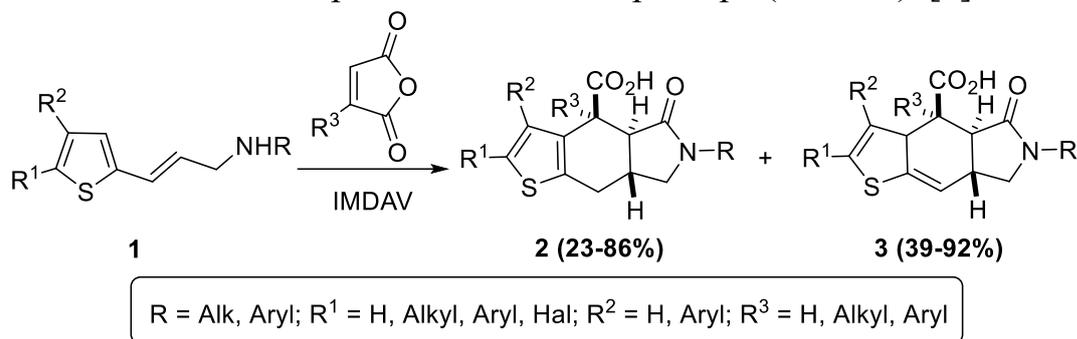


Схема 1. Получение тиеноизоиндолкарбоновых кислот **2** и **3**

Известно, что енины, не содержащие гетероциклические фрагменты в структуре, способны выступать в качестве диенов в условиях реакции Дильса-Альдера и образовывать продукты внутри- и межмолекулярного циклоприсоединения. [2] Целью настоящей работы является изучение границ применимости реакции IMDAV в ряду пропаргиламинов **4**, содержащих тиофеновый фрагмент и наработка библиотеки тиеноизоиндолкарбоновых кислот **5** для дальнейших биоиспытаний (схема 2).

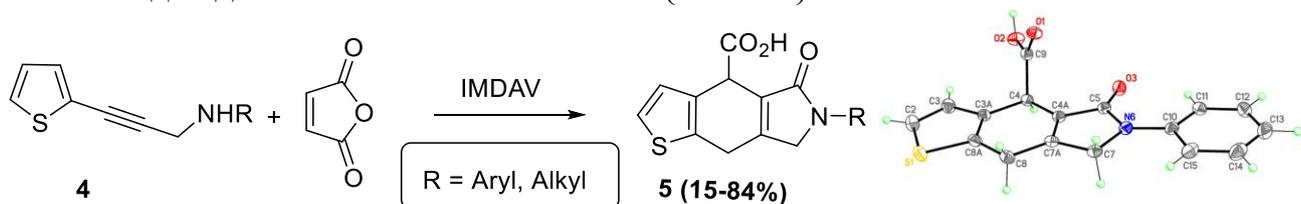


Схема 2. Получение тиеноизоиндолкарбоновых кислот **5**

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 24-23-00212).

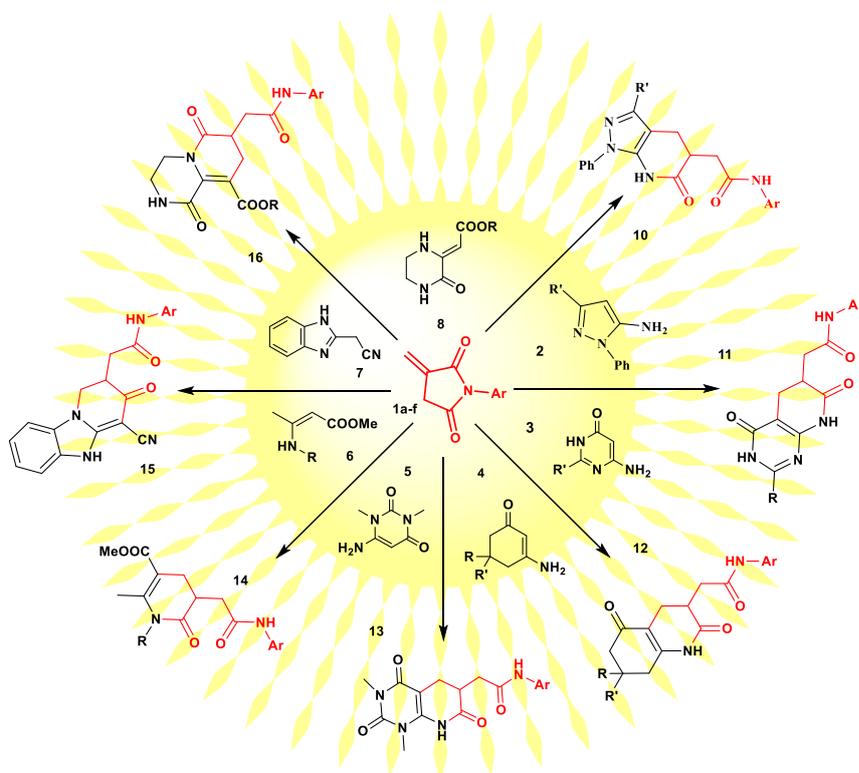
Список литературы

- [1] Nadirova M. A. et al. //Synthesis. – 2020. – Т. 52. – №. 15. – С. 2196-2223.
 [2] Chinta B. S., Baire B. //European Journal of Organic Chemistry. – 2017. – Т. 2017. – №. 24. – С. 3457-3460.

N-Арилитаконимиды в синтезе новых гетероаннелированных систем

Шмойлова Я.Ю.¹, Ковыгин Ю.А.¹, Шихалиев Х.С.¹¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия,E-mail: shmoylovay@gmail.com

Рециклизация производных итаконовой кислоты различными C,N-бинуклеофилами является эффективным методом дизайна полизамещённых пиридинсодержащих систем. Трансформация N-арилитаконимидов, в частности, открывает доступ к матрицам, содержащим фармакофорный ацетанилидный фрагмент. Предсказуемая реакционная способность итаконимидов в отношении широкого спектра бинуклеофилов открывает богатые возможности для построения комбинаторных библиотек на их основе.



Нами был получен ряд разнообразных полизамещённых гидрированных производных пиридина **14**, пиридопиримидина **11**, **13**, хинолина **12**, пиридопиразина **16**, пиразолопиридина **10**, имидазопиридина **15**. Универсальной реакционной средой для взаимодействия N-арилитаконимидов с C,N-бинуклеофилами является кипячение реагентов в уксусной кислоте. Предположительный каскадный маршрут реакции включает сопряженное присоединение нулеофила по экзо-метиленовой группе с последующей рециклизацией. Вывод о региохимии процесса сделан на основе полного анализа данных двумерной ЯМР-спектроскопии полученных соединений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2022-2024 годы, проект № FZGU-2022-0003.

Применение люминофоров BODIPY в качестве молекулярных сенсоров на сероводород, аммиак и ароматические соединения

Шушкова А.С.¹, Молчанов Е.Е.¹, Блохина П.М.¹, Марфин Ю.С.²

¹ *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,*

² *Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия*

E-mail: vika23456767@mail.ru

Молекулярная сенсорика — это специфическая тенденция соединений избирательно связываться друг с другом посредством нековалентных взаимодействий, таких как координация металлов, водородная связь, гидрофобные взаимодействия, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, π - π -стекинг или электростатические взаимодействия. В последние десятилетия хромофоры BODIPY нашли широкое применение в качестве сенсоров для обнаружения широкого спектра субстратов.

В рамках данной работы был получен и охарактеризован физико-химическими методами ряд соединений, отличающихся природой мезо-заместителя (рис. 1).

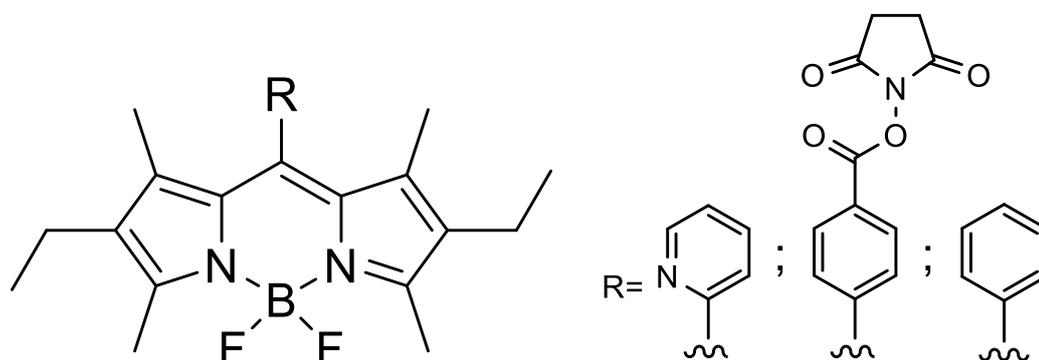


Рис. 1. Структурные формулы объектов исследования.

Полученные красители BODIPY проявляют интенсивный сенсорный отклик на сероводород, аммиак и ароматические соединения. Впервые показано применение этих красителей для определения сероводорода в сыворотке крови, определения испорченной мясной и рыбной продукции посредством детекции выделившегося при разложении аммиака и для определения ароматических компонентов в бензинах.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ (проект №МД-2300.2022.1.3).

Производные коричных кислот для биомедицинского применения

Юдина В.Д., Зозуля А.С., Чупахин Е.Г.

Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

E-mail: anohovaveronika@yandex.ru

Эффективность большинства используемых в настоящее время химиотерапевтических средств для лечения онкологических заболеваний сильно ограничена лекарственной устойчивостью. Производные коричной кислоты обладают противораковым действием и эффективны против широкого спектра видов рака, таких как рак молочной железы [1] толстой кишки, легких и т. д. Одной из потенциальных мишеней является тиоредоксинредуктаза - фермент антиоксидантной системы клеток. При ингибировании этого фермента ломается система защиты против атакующих агентов, таких как свободные радикалы, лекарства и антитела, что приводит к апоптозу клеток. [2].

Нами были синтезированы циклические производные коричной кислоты. Для синтезированных и очищенных соединений проводилось биотестирование на ингибирование тиоредоксинредуктазы 1 на клетках карциномы легкого, на рисунке 1 изображены результаты тестирования. Из соединений был выбран лидер, который по процентному ингибированию целевого фермента показал наилучшую активность.

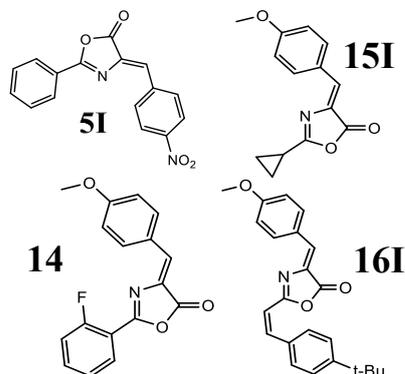
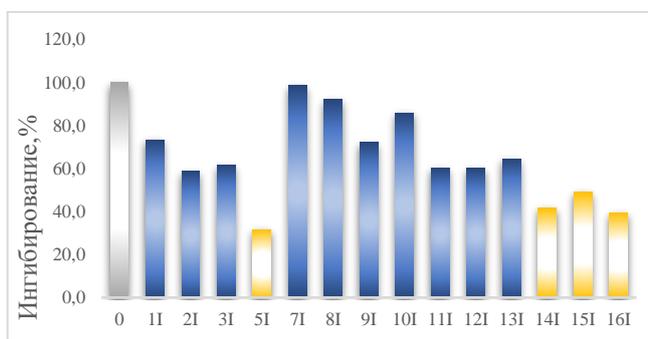


Рис. 5. Результаты биотестирования синтезированных молекул

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-33-60010

Исследование выполнено при финансовой поддержке Балтийского федерального университета им. И. Канта, проект № 882.

Список литературы

[1] Wang, R., Yang, W., Fan, Y., Dehaen, W., Li, H., & Huai, Q. // *Bioorganic Chemistry*. 2019. Т. 88. С. 102951.

[2] Zhang, J., Li, X., Zhao, Z., Cai, W., & Fang, J. // *Antioxidants & Redox Signaling*. 2023. Т. 38(4), С. 403-424.

Синтез новых производных бензо[*b*][1,6]нафтиридинов

Юрина Е.С., Раеси Г.Р., Куликова Л.Н.

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы,
Москва, Россия

E-mail: teri.22@mail.ru

Показано, что производные ряда бензо[*b*][1,6]нафтиридинов способны воздействовать на различные биологически мишени, в частности, на MAO-A и MAO-B, что позволяет прогнозировать их эффективность в борьбе с болезнью Паркинсона и другими нейродегенеративными заболеваниями [1].

Для расширения библиотеки производных бензонафтиридинов были проведены реакции нуклеофильного замещения, кросс-сочетания (Рис.1), что позволило получить производные 4-5, которые далее изучали в реакциях с электронодефицитными алкинами.

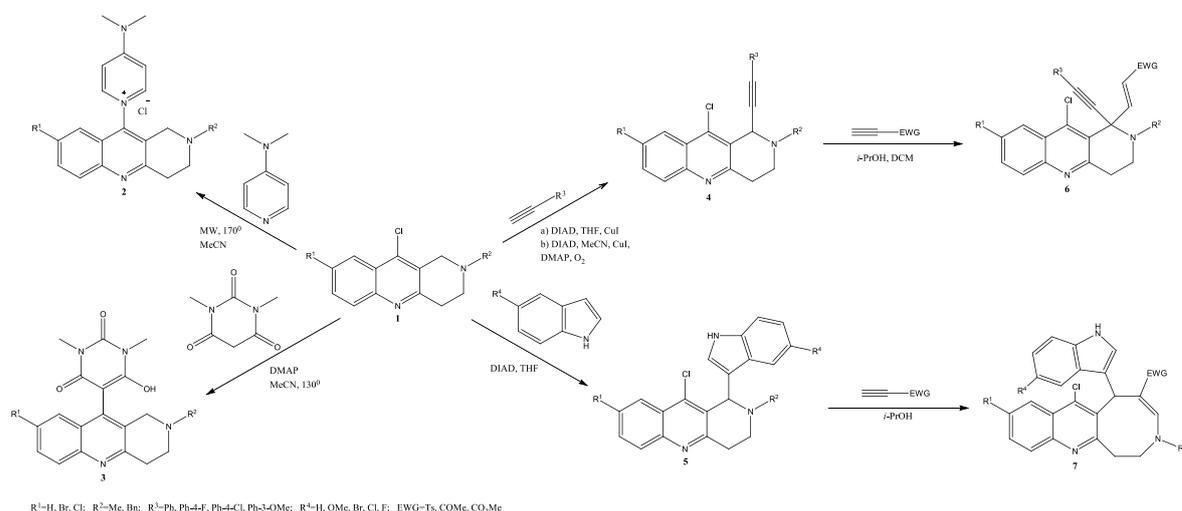


Рис. 1. Схема синтеза производных бензонафтиридинов.

Список литературы

[1] Kulikova L.N., Raesi G.R., Levickaya D.D., Purgatorio R., Spada G.L., Catto M., Altomare C.D., Vosskressensky L.G. // *Molecules*. 2023. Vol. 28(4). P. 1662-1676.

Синтез и строение нового комплекса уранила с анионом кротоновой кислоты и катионом бария

Юсупова М.В.¹, Пирожков П.А.¹, Вологжанина А.В.², Савченков А.В.¹

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

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

E-mail: maria.yusupova03@mail.ru

Систематическое изучение взаимосвязи между составом, структурой и свойствами требует наличия представительной выборки родственных соединений. В настоящее время известно лишь небольшое число структур, в которых ион уранила координирован анионами непредельных алифатических монокарбоновых кислот. Методом испарения растворителя при комнатной температуре было получено соединение $Ba_4(H_2O)_4[UO_2(C_3H_5COO)_3]_7[UO_2(C_3H_5COO)_3(H_2O)]$. Проведено его ИК-спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование.

Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 13.000(3) \text{ \AA}$, $b = 22.210(4) \text{ \AA}$, $c = 27.970(3) \text{ \AA}$, $V = 7363.06 \text{ \AA}^3$, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$.

Атом U имеет КЧ 8, образуя КП в виде гексагональной бипирамиды UO_8 , в аксиальных позициях которой расположены атомы кислорода уранильной группировки. Экваториальная плоскость семи сортов атома урана сформирована шестью атомами кислорода от трёх бидентатно-циклически координированных кротонат-ионов. Однако у восьмого сорта в экваториальной плоскости находятся два бидентатно-циклических и один монодентатный кротонат-ионы, а также одна молекула воды. В структуре представлены как терминальные кротонат-ионы, так и мостиковые, связывающие атомы U и Ba в цепи вдоль направления [111]. Объемы полиэдров Вороного–Дирихле четырех сортов атома Ba в кислородном окружении находятся в интервале $17.47\text{--}22.10 \text{ \AA}^3$; атомов U – $8.94\text{--}9.54 \text{ \AA}^3$, что согласуется с литературными данными [1].

Результаты ИК-спектроскопического исследования подтверждают наличие в структуре полученного соединения уранильной группировки (918 см^{-1}), карбоксильной группы (1509 см^{-1}) и двойной связи $C=C$ (1656 см^{-1}).

Список литературы

[1] Serezhkin V.N. et al. // Applied Solid State Chemistry. 2018. № 2. P. 2–16.

Стратегии для повышения фотокаталитической эффективности пиразинопорфиринов

Шремзер Е.С.^{1,2}, Поливановская Д.А.², Бирин К.П.², Цивадзе А.Ю.²

¹Московский физико-технический институт, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: catherineshremzer@yandex.ru

Порфирины, благодаря способности к генерации активным форм кислорода, являются универсальной платформой для создания фотокатализаторов. В свете растущей актуальности фотокатализа для различных приложений, существует потребность в поиске стратегий для повышения эффективности порфириновых катализаторов. Для этого было получено семейство свободных пиразинопорфиринов с расширенной ароматической системой **2H-1 – 2H-5**, а также соответствующих комплексов индия(III) **InCl-1 – InCl-5**, содержащих на своей периферии этильные, толильные группы, а также фрагменты фенантролина, фенантрена и аценафтена (рис. 1). Анализ фотокаталитической активности в реакции фотоокисления тиоанизола показал, что при использовании 10^{-3} мол.% порфиринов индия(III) во всех случаях достигается полная конверсия субстрата, в то время как в случае свободных оснований аналогичные результаты были достигнуты только при использовании загрузки 10^{-2} мол.%. Таким образом, расширение π -системы и дальнейшее введение металлоцентра позволяет управлять фотохимическими характеристиками фотосенсибилизаторов.

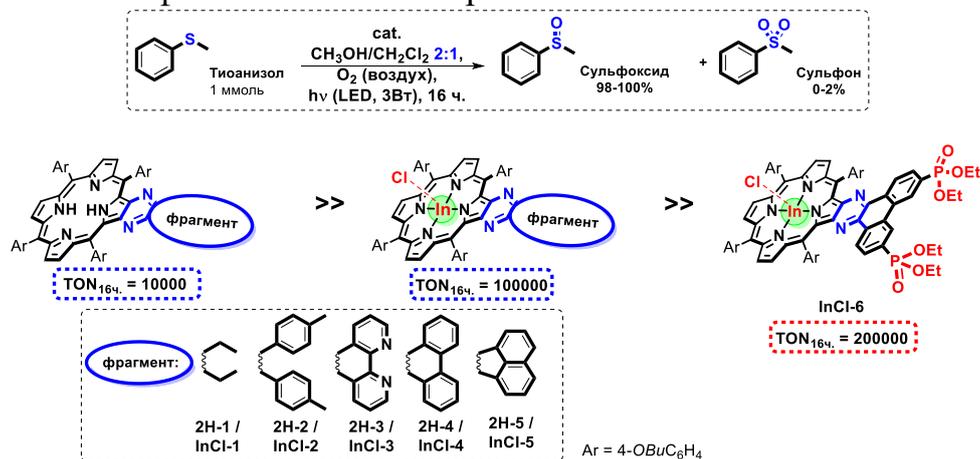


Рис. 1. Пиразинопорфирины с расширенной π -системой, изученные в фотокатализе.

Дальнейшая функционализация макроцикла за счет введения фосфорильных групп и образование комплекса индия(III) позволили повысить эффективность и достичь $\text{TON} = 200000$ уже при загрузке катализатора **InCl-6** $5 \cdot 10^{-4}$ мол.%, что открывает перспективы получения новых гибридных материалов на основе π -расширенных порфиринов (рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00542).

Таргетная доставка фотосенсибилизатора хлорина-*e*₆ в опухолевые клетки с помощью биоортогональной электронно-обращенной реакции Дильса-Альдера – создание и применение

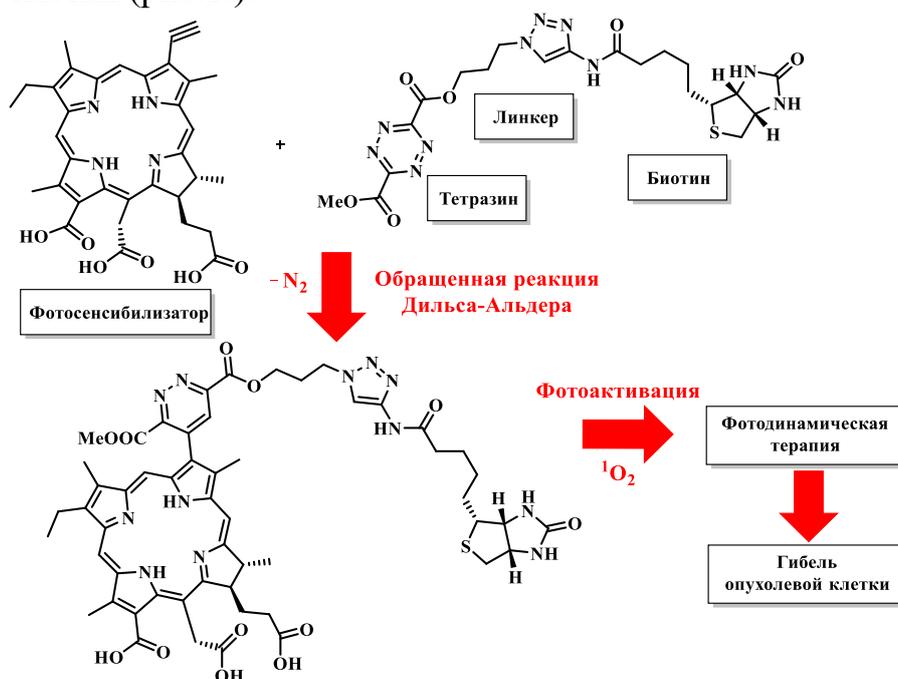
Янкович П., Нючев А.В., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: petar.jankovic96@mail.ru

Разработана методика синтеза гибридных биологических векторов, состоящих из таргетного фрагмента биотина, линкера и молекулы тетразина. Такой модифицированный биологический вектор усваивается опухолевыми клетками в больших количествах. Фотоактивный (терапевтический) агент на основе хлорина-*e*₆ [1] селективно *in vivo* связывается с тетразиновым фрагментом с помощью реакции Дильса-Альдера и образует фотоактивную систему, которая при облучении генерирует синглетный кислород, тем самым вызывает гибель опухолевой клетки (рис.1.).



Предложенная методика синтеза и полученный конъюгат могут стать основой для создания новых таргетных препаратов диагностического и/или терапевтического назначения.

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

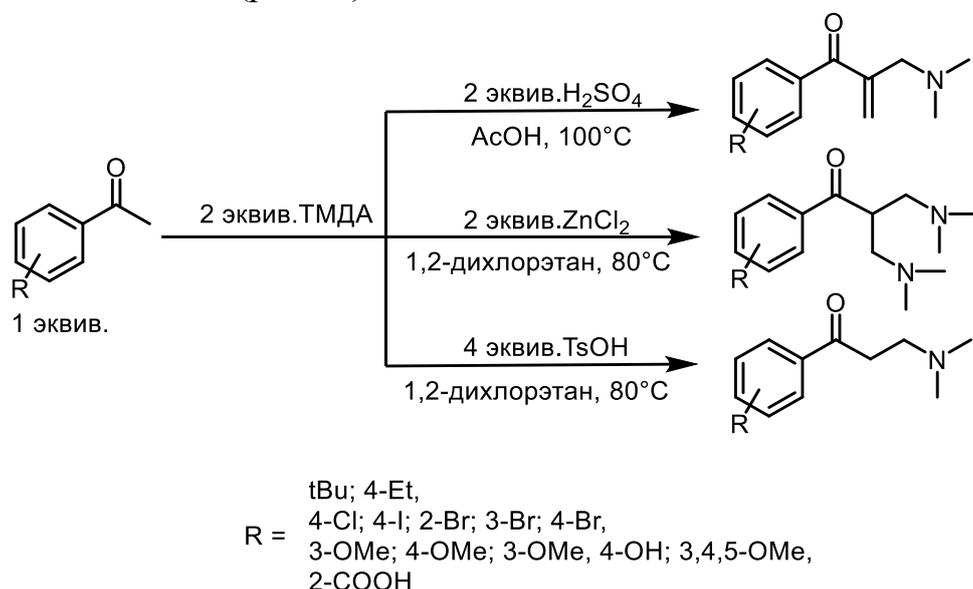
Список литературы

[1] Otvagin V. F., Nyuchev A. V., Kuzmina N. S., Grishin I. D., Gavryushin A. E., Romanenko Y. V., Koifman O. I., Belykh D. V., Peskova N. N., Shilyagina N. Yu., Balalaeva I. V., Fedorov A. Yu. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2018. V. 144. P. 740 – 750.

Синтез β -аминокетонов с помощью аминотетраметилирования производных ацетофенона

Ярушина М.А., Кудряшова Е.С., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: yarushinamargharita@yandex.ru

Разработан метод синтеза β -аминокетонов из ацетофенонов с помощью аминотетраметилирующего агента, в качестве которого выступает тетраметилметилендиамин (ТМДА). Были опробованы различные условия реакции аминотетраметилирования на производных ацетофенона и получены следующие соединения (рис. 1.):



Аминотетраметильный фрагмент присутствует во многих биологически активных соединениях, поэтому данная реакция получения β -аминокарбонильных соединений из ацетофенонов может быть использована для синтеза лекарственных препаратов.

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в рамках ГЗ при НОЦ «Техноплатформа 2035» (FSWR-2024-0002).

СЕКЦИЯ 2.
ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

Adsorption Behavior of Poly-N-Vinylpyrrolidone added Cement Concrete in Different ionic strength Waters

Tapdiqov Sh.Z.¹, Mammadova S.M.², Guliyeva J.E.², Humbatova S.F.²,
Gulamirov A.M.³

¹*SOCAR Oilgasresearchproject Institute, Azerbaijan*

²*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan*

³*National Nuclear Research Centre, Azerbaijan*

E-mail: shamo.chem.az@gmail.com

It is known that when using concrete in aggressive environments - supporting pillars in the seas, when cementing of the well-bore zone it is necessary to control the degradation or mass of the concrete block against the background of heavily mineralized waters. Thus, regulation of the process of primary hydration of cement by adding a polymer affects its durability, hardness and changes in properties due to the penetration of cations, and anions into the surface and volume. In the presented study, concrete samples were prepared with the addition of poly-N-vinylpyrrolidone (PVPr) at 1% (w/w) (water/cement ratio=0.5). Their mass changes were kinetically evaluated for 40 days in distilled, seawater and formation water. It has been shown that the use of less than 1% PVPr does not significantly affect the spreadability and fluidity of cement mortar. An addition of more than 1% (w/w) significantly reduces the hardening of the cement. An optimal fluidity was achieved by using 1% (w/w). The obtained concrete stones mass changes in different mineral environments were studied and the results are given in the following curves.

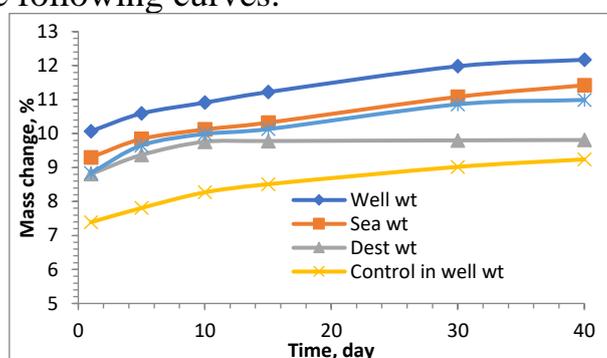


Fig. 1. Adsorption kinetics of concrete modified with PVPr in different medium

It has been established that PVPr was found to increase the sensitivity of concrete to formation and seawater cations. Thus, due to PVPr, chemical attraction of cement stones with Ca^{2+} and Mg^{2+} ions and hydrated anions in those waters occurs. As a result, hydrated anions and cations are absorbed by the surface of concrete, which leads to an increase in mass. Adsorption was relatively higher when concrete is in contact with formation water. In sea water, it gets similar data. Considering that formation water was richer in Ca^{2+} and Mg^{2+} ions, it is understandable that the increase in mass by 3.0-3.5% compared to the control.

This work was supported by the Azerbaijan Science Foundation – Grant No AEF-MCG-2022-1(42)-12/05/2-M-05.

Получение и исследование структурных характеристик хлорированного инулина

Жонузоков А.Ж.¹, Хусенов А.Ш.², Рахманбердиев Г.², Абдуллаев О.Х.¹

¹Экономико-педагогический университет, Карши, Узбекистан

²Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

E-mail: abdigani667@gmail.com

Интересным направлением химии углеводов является использование основных типов реакций, применяемых в органической химии, для синтеза новых производных полисахаридов. В этом аспекте исследований особое место занимает синтез хлорсодержащих производных полисахаридов. Поскольку, введение в макромолекулы полисахаридов атомов хлора, способных к реакции замещения с первичными аминами, предоставляет последующую возможность синтеза новых производных, обладающих более широким спектром физико-химических свойств. Прямое замещение гидроксильных групп в элементарных единицах полисахаридов на реакционноспособные атомы хлора обычно проводят хлористым тионилем (SOCl_2) в среде диметилформаида.

В целях получения новых производных полисахаридов нами было проведено хлорирование инулина (выделенного из растений рода *Helianthus tuberosus*) и исследованы структурные характеристики полученных образцов. Галогенирование инулина проводили в среде диметилформаида, при молярном соотношении инулин: SOCl_2 =1:3, времени 1-10 часов и температуре 60-70°C. По окончании реакции хлорированные образцы инулина высаживали из раствора в воду со льдом. Выпавшие осадки промывали водой до нейтральной реакции, а затем заливали 100 мл 0,5%-ного раствора NH_3 и оставляли на 1 час. После обработки аммиаком образцы хлорированного инулина отфильтровывали, промывали водой и сушили при $t=45-50^\circ\text{C}$. Результаты проведенных исследований показали, что в зависимости от добавленного количества хлористого тионила в реакционную среду, температуры и продолжительности реакции количественное содержание хлора в целевых продуктах сильно варьирует и составляет 2,0-11,0%. При этом галогенированные производные инулина, после завершения химической модификации, окрашиваются от светло-желтого до светло-коричневого цвета.

Рентгеноструктурные исследования производных модифицированного инулина показали, что с увеличением содержания хлора в составе образцов происходит аморфизация исходного полисахарида. В ИК-спектрах хлоринулина имелись полосы поглощения в областях 718 и 750 cm^{-1} , характерные для $\nu_{\text{ас}} \text{C}-\text{Cl}$. Обнаружены морфологические изменения в образцах хлорированного инулина при исследовании сканирующей электронной микроскопией. Так, с увеличением степени замещения образцов по гидроксильным группам на атомы хлора, происходило возрастание доли деформированных участков на поверхности инулина и изменение его надмолекулярного строения.

Магнитная флокуляция - новая технология для селективного разделения биообъектов

Алексеева А.А., Дюкина Л.Р., Жданова Е.И., Цатурян Э.Б., Проскурина В.Е.,
Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

E-mail: gavrilovaanastasia09@yandex.ru

Нанокomпозиты на основе частиц магнетита и природных биополимеров, обладающих одновременно магнитными свойствами и активностью функциональных групп полимеров, обеспечивают легкость выделения и концентрирования биологических молекул в процессе высокоспецифичной магнитной сепарации. Наночастицы магнетита имеют тенденцию к агрегации и увеличению размера агломератов по причине высокого соотношения поверхности к объему и намагниченности. Одним из способов решения данной проблемы является смешение синтезированных наночастиц с растворами полимеров, обладающих хорошей растворимостью в воде, макромолекулы которых способны выступать в роли покрывающих агентов для отделения наночастиц друг от друга, поэтому актуальным является разработка и синтез магнитных нанокomпозитов [1]. В работе были синтезированы магнитные флокулянты (МФ) на основе наночастиц Fe_3O_4 и природных биополимеров (цитрусовый пектин и хитозан). Функциализация наночастиц магнетита природными полимерами подтверждалась методом ИК-спектроскопии. Методом динамического светорассеяния измерены размеры и дзета-потенциал синтезированных частиц магнетита и МФ [2]. Установлено, что наночастицы Fe_3O_4 эффективно усиливают флокулирующие свойства природных биополимеров, при этом доминирующим механизмом снижения устойчивости частиц дисперсной фазы является мостичный механизм флокуляции. Оценена флокулирующая способность МФ и параметры стадии уплотнения осадка при локализации внешнего магнитного поля и варьировании расстояния между магнитами. Результаты исследований могут быть применены для управления свойствами многокомпонентных дисперсных систем с участием магнитных флокулянтов.

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).

Список литературы

- [1] Проскурина В.Е., Кашина Е.С., Рахматуллина А.П. // Коллоидный журнал. 2023. Т. 84. №1. С. 1-8.
- [2] Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г. // Материалы Всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах», посвященной 125-летию со дня рождения выдающегося советского ученого, академика АН СССР Петра Александровича Ребиндера. (Москва, 02 – 06 октября 2023г.) – Москва. 2023. С. 107.

Биоразлагаемые полимеры на основе L-лактида и ε-капролактона с регулируемыми свойствами и сроками деградации для медицинских применений

Анохин Е.В.¹, Бузин А.И.¹, Королев С.В.², Седуш Н.Г.¹, Чвалун С.Н.¹

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

²Российский научный центр хирургии им. акад. Б.В. Петровского, Москва, Россия

E-mail: e.anohin@ispm.ru

Поли(ε-капролактон) и поли(L-лактид) являются биосовместимыми и биоразлагаемыми полимерами, которые широко используются в медицине и фармацевтике. В последнее время особое внимание привлекают сополимеры поли(L-лактид-со-ε-капролактон), поскольку варьирование соотношения L-лактид:ε-капролактон в сополимере позволяет в широком диапазоне «управлять» механическими и термическими свойствами материалов, а также сроками их деградации. Важным параметром этих сополимеров является микроструктура цепи – распределение блоков L-лактида и ε-капролактона, которое может носить более блочный или более случайный характер. Исследование микроструктуры поли(L-лактид-со-ε-капролактона) имеет большое практическое значение, так как позволяет создавать полимеры с программируемыми свойствами, что необходимо для решения конкретных медицинских задач.

В настоящей работе методом полимеризации с раскрытием цикла в расплаве в присутствии катализатора 2-этилгексаноат олова (II) и активатора 1,12-додекандиола были синтезированы сополимеры L-лактида с ε-капролактоном в соотношении от 0:100 до 100:0 с шагом в 10%. Реакции проводили при времени реакции 30, 60, 120, 240 и 360 мин при температуре 160 °С. Установлены оптимальные условия реакции, обеспечивающие достижение равновесной конверсии мономеров. Микроструктура цепи и молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров были исследованы методами ¹H ЯМР и ГПХ. Показано, что средневесовая молекулярная масса полимеров составляет от 50 до 210 кДа, а фактический состав отличается от расчетного не более, чем на 3%. По ЯМР-спектрам рассчитаны параметры микроструктуры цепи: значения средней длины последовательностей мономерных звеньев L-лактида и ε-капролактона, а также степень статистичности. Теплофизические свойства были исследованы методами ДСК и ТГА. Показано, что в зависимости от состава температура стеклования изменяется в диапазоне от -60 °С до 60 °С, а температура плавления – от 60 °С до 178 °С. Исследование гидролитической деградации показало, что гомополимеры L-лактида характеризуются сроком разложения более 1 года, тогда как сополимеры деградируют за гораздо более короткий период. Синтезированные полимеры могут быть использованы для создания новых биodeградируемых имплантируемых изделий для хирургии и регенеративной медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (госзадание FURG-2023-0069).

Гибридные дендримеры на основе карбосиланового ядра и ароматической оболочки, полученные по методу CuAAC

Ардабьевская С.Н.^{1,4}, Чамкина Е.С.², Краснова И.Ю.², Сухова Е.А.^{2,3}, Миленин С.А.^{1,4}, Бакиров А.В.^{2,3}, Серенко О.А.², Шифрина З.Б.², Музафаров А.М.¹

¹ *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

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

³ *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

⁴ *Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула, Россия*

E-mail: ardabsof@gmail.com

Дендримеры и структуры на их основе в основном состоят из блоков одного типа. Ранее была продемонстрирована возможность синтеза дендримеров типа ядро/оболочка комбинацией жестких полифениленовых и гибких карбосилановых блоков [1]. Использование Cu-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) между ядром и оболочкой позволяет избежать множества побочных процессов, а также добиться полноты протекания реакции.

Данное исследование посвящено синтезу и исследованию свойств карбосилановых дендримеров 1-й и 2-й, 3-й генерации с полифениленовой оболочкой 1 генерации на спейсере различной длины [2]. Сборка гибридного дендримера была осуществлена по реакции CuAAC. Показано влияние количества и плотности групп гексафенибензола в оболочке дендримера на степень кристалличности макромолекул и плотность упаковки в кристаллической структуре, а также фазовое и термическое поведение. Степень кристалличности зависела от процентного содержания жестких и мягких блоков. Изменение длины спейсера между блоками влияет на тип кристаллической организации в большей степени, чем увеличение номера генерации.

Мы считаем, что конструирование дендримеров открывает путь к созданию регулярных макромолекулярных структур с предсказанными молекулярными характеристиками

Работа выполнена при поддержке Правительства Тульской области (постановление от 30.12.2021 № 899) в рамках Соглашение №11 от 07 сентября 2022 года

Список литературы

- [1] E. S. Serkova, I. Y. Krasnova, S. A. Milenin et al. *Polymer*.2018,138, 83–91;.
[2] S. N. Ardabevskaia, E. S. Chamkina, I. Y. Krasnova et al. // *International Journal of Molecular Sciences*. — 2022. 23(24).15461

Получение полимеров на основе лактида с карбоксильными концевыми группами и регулируемой молекулярной массой

Атаманова А.А.¹, Седуш Н.Г.^{1,2}

¹*Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия*

²*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

E-mail: a.atamanova@ispm.ru

Полилактид и его сополимеры широко используются для биомедицинских применений за счет биосовместимости, низкой иммуногенности и разложения путем гидролиза. Свойства полимеров на основе лактида можно регулировать путем сополимеризации с различными циклическими сложными эфирами, изменяя состав, молекулярную массу, природу концевых групп и т.д. Данные характеристики играют важную роль при создании систем контролируемого высвобождения лекарственных средств. Такие системы позволяют снизить токсичность препарата и поддерживать терапевтическую концентрацию лекарственного средства в крови. Свойства полимеров с низкой и средней молекулярной массой могут существенно зависеть от природы концевых групп. Карбоксильные концевые группы в полимерах на основе лактида демонстрируют ускоренную биodeградацию и более быструю кинетику высвобождения лекарственного средства по сравнению с полилактидами с концевыми ОН-группами.

Основной целью работы является изучение влияния 1,12-додекандиола и 90% L-молочной кислоты в качестве активаторов на сополимеризацию D,L-лактида с гликолидом, получение материалов с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и концевыми группами. Реакции проводили в расплаве при температуре 160 °С, в качестве катализатора выступал 2-этилгексаноат олова. Методом спектрофотометрии с использованием буферного раствора родамина 6G определена концентрация COOH групп в полимерах. Показано влияние природы концевых групп на скорость гидролитической деградации полимеров. Исследовано влияние типа активатора на содержание карбоксильных групп в сополимерах на основе D,L-лактида и гликолида. Показано, что полимеры с высоким содержанием карбоксильных групп могут быть получены при использовании 90% L-молочной кислоты в качестве активатора.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание №FFSM-2022-0003).

Сополимеры на основе ПДМС с полиуретановыми и 1,2,3-триазольными блоками, полученные с помощью CuAAC для 3D-печати

Баканов К.К.^{1,2}, Ардабьевская С.Н.^{1,2}, Безлепкина К.А.^{1,2}, Клокова К.С.¹, Крупнин А.Е.³, Бузин А.И.¹, Кханин Д.А.⁴, Костров С.А.^{1,5}, Бакиров А.В.^{1,3}, Дроздов Ф.В.^{1,2}, Чвалун С.Н.^{1,3}, Музафаров А.М.^{1,4}, Крамаренко Е.Ю.^{1,5}, Миленин С.А.^{1,2}

¹*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

²*Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, Тула, Россия*

³*Национальный исследовательский центр Курчатовский институт, Москва, Россия*

⁴*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

⁵*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: bakanov@ispm.ru

Известно, что не модифицированные полидиметилосилоксаны (ПДМС), несмотря на ряд уникальных свойств, обладают плохими механическими характеристиками. Изменение структуры силоксановых соединений, для модификации их свойств под конкретные цели, на сегодняшний день является одной из актуальных и приоритетных задач материаловедения.

Одна из наиболее перспективных стратегий по достижению необходимых свойств материалов на основе ПДМС - синтез сополимеров с чередующимися жесткими и мягкими сегментами, где в качестве первых выступают уретановые фрагменты, а в качестве вторых – силоксановые [1]. Благодаря своим уникальным гибридным характеристикам, поли(уретан-силоксановые) сополимеры уже используются в качестве защитных покрытий, а также в качестве селективных мембран или в медицинских имплантатах.

В данной работе мы осуществляем сборку сополимеров методом «клик»-химии, а именно по реакции азид-алкинового циклоприсоединения, сочетающем в себе относительную простоту осуществления реакций, высокий выход целевого продукта и низкое содержание примесей. Также мы исследуем физико-механические свойства полученных сополимеров, и показываем первые результаты по 3D-печати.

Синтез и исследование свойств сополимеров осуществлены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-43-00057).

Синтез ПДМС выполнен при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-10082)

Список литературы

[1] Yilgör, E., Yilgör, I. // *Silicone Containing Copolymers: Synthesis, Properties and Applications. Progress in Polymer Science.* 2014. Vol. 39. № 6. P. 1165-1195.

Синтез меркаптопропилсилсесквиоксановых олигомеров для отверждения и модификации полимерных плёнообразующих материалов

Баранова К.С., Голубев А.А., Солдатов М.А.

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

E-mail: KsRomanova2014@yandex.ru

В настоящее время материалы, отверждаемые УФ-излучением, представляют большой интерес в различных областях науки и техники из-за высокой скорости формирования полимерного покрытия и снижения энергозатрат на производство.

В данной работе были синтезированы и охарактеризованы алкидный олигомер и олигоорганосилсесквиоксан с функциональными меркаптановыми группами. На их основе была получена алкидно-силоксановая композиция, способная отверждаться под действием УФ-излучения в присутствии соответствующего фотоинициатора и органического растворителя.

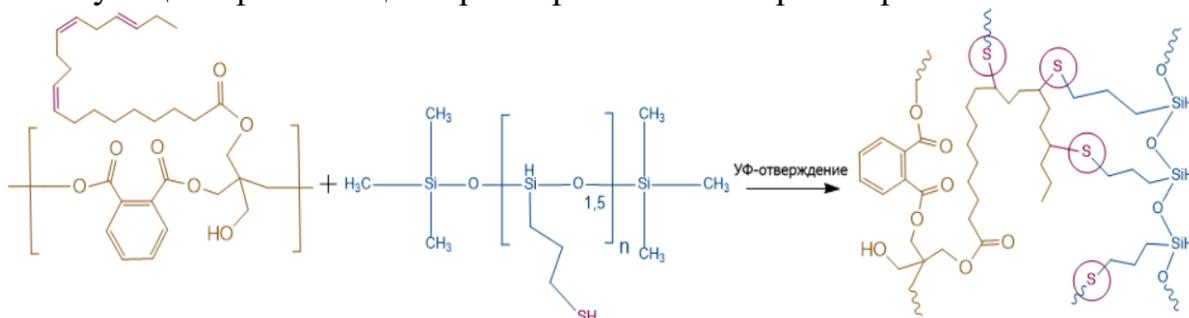


Рис. 1. Образование трехмерной сшитой структуры.

Отверждение алкидно-силоксановой системы происходит за счет химического взаимодействия двойных связей алкидного олигомера и меркаптогрупп олигоорганосилсесквиоксана. Увеличение концентрации реакционноспособных групп вследствие испарения растворителя приводит к их взаимодействию, и, как итог, формированию покрытия.

В ходе работы было исследовано влияние различных режимов отверждения и соотношений исходных олигомеров на характеристики отверждённых покрытий. В результате было выявлено, что полученная система способна отверждаться за счёт воздействия УФ-излучения, а также была получена закономерность изменения измеряемых свойств. Было показано, что введение олигоорганосилсесквиоксана в алкидный олигомер позволяет значительно сократить время отверждения и достичь высоких физико-механических характеристик, в некоторых случаях превосходящих покрытия на основе чистого алкидного олигомера.

Данная работа открывает новые перспективы в получении отверждаемых УФ-излучением алкидно-силоксановых материалов для покрытий с низким содержанием летучих органических соединений.

Получение азидосодержащих полисилоксанов различного строения и их функционализация посредством реакции CuAAC

Безлепкина К.А.¹, Ардабьевская С.Н.^{1,2}, Клокова К.С.¹, Рыжков А.И.¹, Дроздов Ф.В.¹, Черкаев Г.В.¹, Миленин С.А.^{1,2}, Музафаров А.М.¹

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
РАН, Москва, Россия

²Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого,
Тула, Россия

E-mail: bezlepkina_ka@ispm.ru

Силоксановые телехелики с различным органическим обрамлением являются самыми первыми продуктами с четко определенной структурой в этом классе высокомолекулярных соединений, используемые в качестве исходных реагентов для направленного молекулярного дизайна силоксановых полимеров и материалов различного назначения, производство которых растет с каждым годом. При этом, реакция катализируемого медью азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) является одной из наиболее привлекательных для использования в функционализации полимеров, так как она может эффективно работать в мягких условиях, в среде любых растворителей или в их отсутствии, толерантна практически к любым видам субстратов, требует в основном коммерчески доступных реагентов и позволяет проводить взаимодействия с количественными выходами. В нашей работе показана возможность введения азидных функциональностей в структуру полидиметилсилоксанов (ПДМС) по механизму катионного и анионного раскрытия силоксанового цикла и каталитической перерушировки [1], а также продемонстрирована возможность постполимеризационной функционализации полученных полимеров по механизму CuAAC в «зеленых» условиях, без использования растворителей и аминов. Таким образом, совокупность методов ПРЦ для введения азидной функции в структуру ПДМС и реакции CuAAC для постполимеризационной функционализации полученных азидных ПДМС позволяет получить широкий набор функциональных ПДМС, востребованных во многих областях [2].

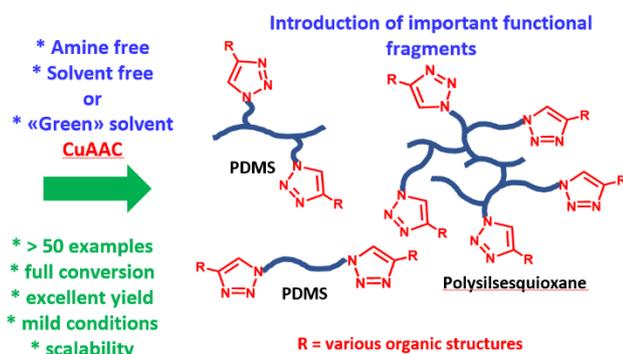


Рис. 1. Функционализация азидосодержащих ПДМС по реакции CuAAC
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 21-73-10082).

Список литературы

- [1] Milenin S. A. et al. //Macromolecules. 2021. 54 (6). 2921-2935.
[2] Bezlepkina K. A. et al. //ACS Applied Polymer Materials. 2022. 4. (9). 6770-6783.

Синтез функциональных кремнийорганических мономеров и полимеров с использованием нового типа гетерогенного катализатора CuAAC

Беликова И.И.^{1,2}, Безлепкина К.А.¹, Ардабьевская С.Н.^{1,3}, Клокова К.С.¹,
Аристова В.А.^{1,2}, Мигулин Д.А.¹, Дроздов Ф.В.¹, Миленин С.А.^{1,3}

¹ Институт синтетический и полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова
РАН, Москва, Россия

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

³ Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
Тула, Россия

E-mail: irinabelikova02@gmail.com

Реакция азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемая медью (CuAAC), в последнее время активно используется в рамках концепции клик-химии, в том числе и для кремнийорганической химии для получения функциональных соединений, так как имеет ряд преимуществ – возможность проводить взаимодействия с количественными выходами, с широким рядом субстратов, а также в присутствии гетерогенных катализаторов [1]. Перспективы использования гетерогенного катализатора заключаются в простоте удаления его из продукта и многократном применении.

В данной работе нами был разработан метод синтеза кремнийорганических молекул и в том числе полимеров по реакции CuAAC в присутствии гетерогенного катализатора (рис. 1). Все функциональные фрагменты вводились в структуру кремнийорганических мономеров и полимеров в безрастворных условиях. В результате был получен и охарактеризован широкий ряд функциональных соединений с высокими выходами [2].

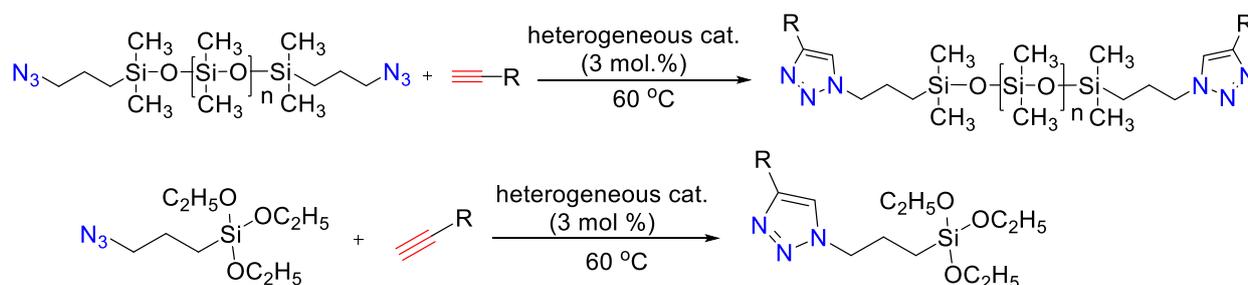


Рис. 1. Общая схема получения функциональных силоксанов и алкоксисиланов по реакции CuAAC в присутствии гетерогенного катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-10082).

Список литературы

- [1] Pitchaimani Veerakumar, Nithya Velusamy, Pounraj Thanasekaran, King-Chuen Lin and Seenivasan Rajagopal, *React. Chem. Eng.* 2022, **7**, 1891-1920.
[2] Bezlepkina K. A. et al. // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2023.

Синтез и свойства блок-сополимеров на основе хитозана и коллагена

Бобрынина Е.А.¹, Апрятина К.В.¹, Семенычева Л.Л.¹, Смирнова Л.А.¹,
Зайцев С.Д.¹

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: bobyininawear@gmail.com*

В настоящее время перспективно совмещение биоразлагаемых полимеров природного происхождения с целью создания композиций с общим комплексом свойств для использования их в качестве материалов в тканевой инженерии. Среди них широкое распространение получил коллаген, обладающий высокой биосовместимостью и биоразлагаемостью, но низкими механическими свойствами, и хитозан – биосовместимый, биоразлагаемый полимер, обладающий регенерирующими свойствами и низкой токсичностью по отношению к клеткам живых организмов.

Целью данной работы является получение блок-сополимеров на основе хитозана и коллагена, исследование их физико-химических и биосовместимых свойств. Использовали хитозан с молекулярной массой (ММ) - 330 кДа, и коллаген с ММ 210 кДа, полученный из рыбьих шкур методом, описанным в патенте RU 2567171. Блок-сополимеры получали методом ультразвукового диспергирования смеси исходных полимеров при различном времени УЗ обработки, ММ сополимера составила 240 кДа. Блок-сополимер высаживали щелочным раствором концентрированного сульфата аммония, из осадка полимера вымывали возможный свободный коллаген путем 24 часового перемешивания с дистиллированной водой. Затем надосадочную жидкость приливали к концентрированному раствору сульфата аммония. Агрегатов предположительно свободного коллагена не образовалось из чего можно сделать вывод, что весь коллаген перешел в блок-сополимер с хитозаном посредством воздействия на смесь гомополимеров УЗ.

Методом рентгенофазового анализа показано значительное уменьшение кристалличности структуры смесевой композиции и блок-сополимера по сравнению с исходными гомополимерами. Для изучения температурных переходов образцов были проведены их исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Доказана биосовместимость всех композитов при исследовании роста и адгезии фибробластов клеточной линии на поверхности пленок. Наиболее высокие показатели имели пленки блок-сополимеров, причем, чем выше время УЗ-диспергирования, тем выше степень адгезии и пролиферации фибробластов на поверхности образцов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00342.

Термическая и термоокислительная устойчивость полиметилметакрилата и полистирола, полученных в присутствии металлоценов

Вдовина О.Ю., Галимуллин Р.Р., Хамидуллин Г.Е., Захарова Е.М., Колесов С.В.

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: jkmuf-dljdbyf@yandex.ru

Полиметилметакрилат (ПММА) и полистирол (ПС) находят широкое применение в различных областях деятельности человека: авиация, приборо- и машиностроение, строительная индустрия, одноразовая посуда, упаковка и др. Это налагает ограничения на допустимый диапазон температур их эксплуатации. В данной работе изучалась термическая и термоокислительная устойчивость ПММА и ПС, полученных в присутствии металлоценов: ферроцена (ФЦ), титаноценадихлорида (ТЦ), цирконоцена дихлорида (ЦЦ), димера дикарбонилциклопентадиенила железа (ДЦЖ) и трикарбонилтетраоктактетраена железа (ТЦЖ).

На некоторых ТГ-кривых присутствуют ступеньки с небольшой потерей массы (таблица). Единственным продуктом распада является мономер. В области основного падения массы происходит небольшое увеличение температуры, что отмечено в литературе [1], но в данном источнике приводятся завышенные данные 20-60 °С. Что касается термоокислительной устойчивости, у ПММА она повышается, а у ПС понижается.

Исследования данных образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии практически не выявили тепловых эффектов, связанных с фазовыми переходами. Аморфное состояние полученных полимеров предполагает, что значения их удельной теплоемкости не должны отличаться от таковых при свободно-радикальной полимеризации ($C_p = 128.2$ для ПС, $C_p = 138.0$ для ПММА).

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (№ 23-13-20024).

Таблица 1. Температура начала основного падения массы при термической (N_2) и термоокислительной (воздух) деструкции ПММА и ПС

система	N_2		воздух	
	ПММА, ПБ	$\Delta m = -96,16 \%$	$T_{нач.} = 323,1^\circ C$	$\Delta m = -98,17 \%$
ПММА, ТЦ+ПБ	$\Delta m = -8,68 \%$	$T_{нач.} = 212,1^\circ C$	$\Delta m = -98,64 \%$	$T_{нач.} = 304,8^\circ C$
	$\Delta m = -2,55 \%$	$T_{нач.} = 269,2^\circ C$		
	$\Delta m = -88,83 \%$	$T_{нач.} = 339,5^\circ C$		
ПС, ПБ	$\Delta m = -97,18 \%$	$T_{нач.} = 393,4^\circ C$	$\Delta m = -94,11 \%$	$T_{нач.} = 380,3^\circ C$
ПС, ЦЦ+ПБ	$\Delta m = -2,99 \%$	$T_{нач.} = 163,8^\circ C$	$\Delta m = -96,58 \%$	$T_{нач.} = 356,4^\circ C$
	$\Delta m = -98,96 \%$	$T_{нач.} = 408,0^\circ C$		

Список литературы

[1] Исламова Р.М. Диссертация ... докт. хим. наук: Уфа, 2010. 358 с.

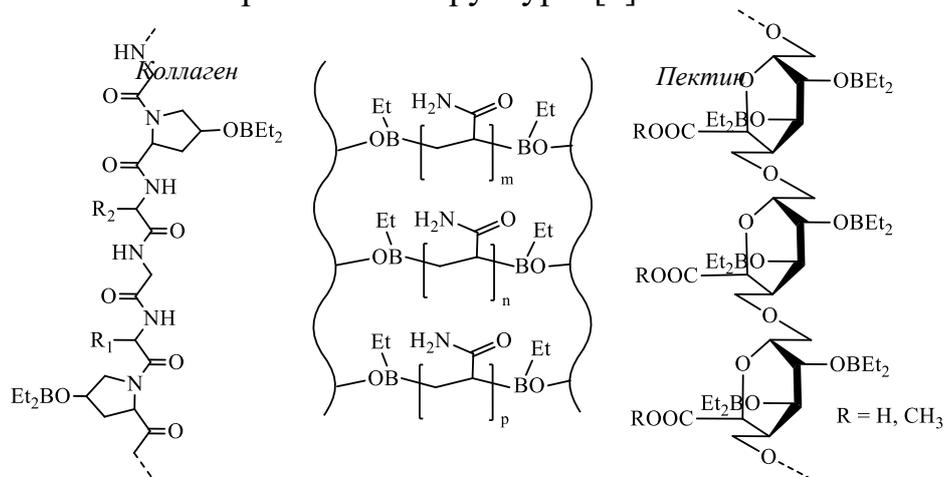
Синтез тройных сополимеров коллаген-пектин-полиакриламид

Ведерникова Н.В., Лобанова К.С., Вавилова А.С.

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

E-mail: nadya.vedernikova.2002@mail.ru

Тканевая инженерия – одно из самых перспективных и востребованных направлений. Большое количество исследований [1] посвящено ранозаживляющим материалам, в том числе разработке скаффолдов на основе природных полимеров, так как они биосовместимые, биоразлагаемые, однако природные полимеры имеют низкие показатели механических свойств, для улучшения которых вводится синтетический полимер, например, за счет привитой полимеризации. Синтез тройных сополимеров, включающих коллаген, пектин и полиакриламид, проводили в присутствии комплекса триэтилбора с гексаметилендиамином. При добавлении комплекса к уксуснокислой дисперсии природных сополимеров высвобождается триэтилбор и борирует природные полимеры по гидроксильным группам. Борированные коллаген и пектин выступают инициаторами и передатчиками цепи одновременно, что приводит к формированию сополимера сшитой структуры [2]:



Состав и строение сополимеров установлены с использованием методов ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии. Изучено влияние концентраций компонентов, использованных для синтеза, на состав, морфологию и цитотоксичность сополимеров. Предложены методики получения гидрогелей на основе тройных сополимеров: коллаген, пектин, полиакриламид.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-73-01055.

Список литературы:

- [1] Rebelo MA, Alves TFR, de Lima R, Oliveira JM, Vila MMDC, Balcao VM, Severino P, Chaud MV. // J Biomed Mater Res Part B 2016;104B:1483–1494.
[2] Kuznetsova Yu.L., Sustaeва K.S., Mitin A.V., Zakharychev E.A., Egorikhina M.N., Chasova V.O., Farafontova E.A., Kobayakova I.I., Semenycheva L.L. // Polymers. № 22. V. 14. 2022. P. 4900.

Полимерный гель на основе гидроксиэтилкрахмала для использования в костной инженерии

Власкина Е.Р., Лусс А.Л., Кушнерев К.С., Чумакова А.С.

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

E-mail: vlaskinaliza1502@gmail.com

Примерно 2 миллиарда человек во всем мире страдают от нарушения и болезней костно-мышечной системы. Нарушение процесса заживления является серьезной клинической проблемой, которая может привести к инвалидизации [1]. Несмотря на активные разработки, в настоящее время при критических дефектах кости в качестве имплантата используются материалы биологического происхождения. Их применение связано с рядом ограничений, из-за которых возможен риск резорбции, несращения и необходимости повторной операции. Одним из главных недостатков является неспособность противостоять бактериальной атаке, что приводит к разрушению материала [2].

Целью данной работы стала разработка биокомпозитного материала, представляющего собой очищенную губчатую кость, на поверхности которой находится защитный слой полимерного геля, содержащего антибиотик.

В качестве полимера был использован широко известный компонент кровезаменителя - гидроксиэтилкрахмал. Он способен к разложению под действием фермента амилазы, содержащегося в крови и продуцируемого бактериями. Так как большинство полисахаридов химически инертны, то стадии ковалентного присоединения антибиотика амикацина предшествует стадия модификации эпихлоргидрином. Полученным гелем под вакуумом был обработан деминерализованный костный матрикс, очищенный от крови и элементов. Было доказано строение полученного геля, а также продуктов его ферментативного гидролиза. Исследование антибактериальной активности методом колодцев показывает выраженное бактериостатическое действие полимерного материала. Безопасность геля подтверждают результаты МТТ-теста, где жизнеспособность клеток составила более 85%. Биокомпозиционный материал испытывали *in vivo* на экспериментальной модели остеомиелита на крысах линии Wistar. Результаты компьютерной томографии, рентгенографии и гистологического анализа показывают, что имплантация в область поражения биокомпозиционного материала дает положительные результаты, так как воспалительная инфильтрация в окружающих тканях становится минимальной.

Список литературы

- [1] Заболевания опорно-двигательного аппарата. – Текст: электронный // Всемирная организация здравоохранения: сайт. – URL: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/musculoskeletal-conditions>
- [2] Filippi M., Born G., Chaaban M., Scherberich A., *Frontiers in Bioeng. and Biotech.*, 2020, V. 8., I. 474.

рН-чувствительные агенты обратимой передачи цепи в контролируемой полимеризации виниловых мономеров

Власов А.М., Власова А.О., Зайцев С.Д.

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

E-mail: artem.vlasov5702@gmail.ru

«Псевдоживая» радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) с момента ее открытия в конце 20 века показала себя как простой в исполнении и универсальный метод контролируемой радикальной полимеризации [1]. Полимеризация в присутствии агентов ОПЦ активно изучается в последние десятилетия, однако существующие агенты зачастую узкоспециализированы для работы с определенным кругом мономеров и ограничены в возможностях синтеза сложных макромолекулярных архитектур. Возможным решением данной задачи может стать использование рН-чувствительных агентов обратимой передачи цепи, способных изменять свою активность под воздействием рН среды [2,3].

В работе был впервые проведен синтез рН-чувствительных агентов ОПЦ 1-циано-1-метилэтил(фенил)(пиридин-4-ил)-карбамоидитионата (ЦМПК) и 1-циано-1-метилэтил(4-метоксифенил)(пиридин-4-ил)-карбамоидитионата (ЦМПКМ) и было исследовано их влияние в различных концентрациях на радикальную полимеризацию стирола, винилацетата, метилакрилата и метилметакрилата, а также показана их различная эффективность в нейтральной и протонированной формах.

Полученные агенты ОПЦ во взятых концентрациях в гомополимеризации стирола, винилацетата и метилакрилата обеспечивают низкое значение дисперсности полимеров и обеспечивают линейный рост молекулярной массы с конверсией. Полимеризация метилметакрилата в присутствии ЦМПК и ЦМПКМ не показала признаков контролируемого процесса. Показано влияние концентрации и формы агента на кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики образцов: в гомополимеризации стирола и метилакрилата лучшие результаты показала протонированная форма агентов, в случае винилацетата – нейтральная форма. Полимерный ОПЦ агент ПСт-ЦМПК показал себя как эффективный полимерный агент и позволил синтезировать блок-сополимер стирола и винилацетата со значениями дисперсности <1.2.

Список литературы

- [1] Chernikova, E. V., Sivtsov, E. V. // Polymer Science, Series B. 2017. Т. 59. С. 117
- [2] Daniel J. Keddie, Guerrero-Sanchez C., Moad G. [et al.]. // Macromolecules. 2012. Т. 45. С. 4205.
- [3] Benaglia, M., Chen, M., Chong, Y. K., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. // Macromolecules. 2009. Т. 42. С. 9384.

Радикальная сополимеризация виниловых и аллиловых мономеров в присутствии ферроцена

Галимуллин Р.Р., Вдовина О.Ю., Смирнов А.В.
Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия
E-mail: galimullin.ruslan2011@yandex.ru

В радикально-инициированной полимеризации виниловых мономеров в последние десятилетия вызывают наибольший интерес металлокомплексные соединения (МК), в том числе и металлоцены (МЦ) в качестве регуляторов роста, с помощью которых процесс синтеза полимеров можно проводить в контролируемом режиме. МЦ оказывают влияние как на кинетику процесса гомо- и сополимеризации, так и на молекулярно-массовые и структурные характеристики виниловых полимеров. Данные изменения объяснялись формированием в процессе полимеризации двух типов активных центров: свободно-радикальных и координационных. В данной работе изучали ферроцена на процесс сополимеризации метилметакрилата (ММА) и аллилхлорида (АХ) для того, чтобы получить представления об участии аллиловых мономеров в радикально-координационной сополимеризации.

Была изучена кинетика сополимеризации ММА и АХ в присутствии ФЦ-пероксид бензоила (ПБ). Показано, что процесс протекает с высокой начальной скоростью полимеризации с последующим его автозамедлением и выходом на постоянную скорость полимеризации. При этом значения скорости сополимеризации ММА и АХ на конечном участке кинетических кривых, а также значения скорости полимеризации на макрокатализаторах имеют один порядок. Методом ЯМР-спектроскопии исследована структура сополимеров ММА-АХ, в котором было показано, что АХ-звенья преимущественно входят в цепь сополимера винильного типа. АХ-звенья аллильного типа не было найдено в сополимерах. Квантово-химическими расчетами также было подтверждено, что радикалы винильного типа более эффективны в образовании координационных активных центров. Были посчитаны составы сополимеров ММА-АХ и была определена его микротаكتичность, в котором было установлено, что ФЦ вызывает увеличение содержания АХ-звеньев в сополимере, а также содержание синдио- и изотактических структур гомотриад метакрилатных звеньев в сополимере ММА-АХ. Таким образом, при радикально-координационной сополимеризации ММА и АХ в присутствии ФЦ наблюдаются изменения вида кинетических кривых процесса сополимеризации данных мономеров, а также увеличение содержания АХ-звеньев в цепи сополимеров ММА-АХ. Экспериментальное и квантово-химические исследование (со)полимеризации доказывает, что этот процесс протекает в том числе по координационному механизму и в росте цепей участвует преимущественно аллилхлоридные радикалы винильного типа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 23-13-20024).

Биоразлагаемые полиэфиры на основе лактонов в качестве стабилизаторов полимерных суспензий в процессах гетерофазной полимеризации

Гомзяк В.И.^{1,2}, Нечаев И.И.¹, Акшенцев Д.Ю.¹, Овсянников А.Д.¹,
Кузнецов П.М.¹, Шульгин А.М.¹, Романенко Г.А.¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет,
Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Москва, Россия

E-mail: gomzyak@mirea.ru

Одной из современных тенденций химии высокомолекулярных веществ является повышенное внимание к исследованию макромолекул сложной архитектуры: дендримерам, многолучевым звездам, полимерным щеткам, сверхразветвленным полимерам, характеризующимся высокой плотностью мономерных звеньев на единицу объема. Это делает их уникальными материалами и обеспечивает широкую область применения, включая направленную доставку лекарственных препаратов. Перспективной областью применения такого типа веществ является использование их в качестве новых экологически безопасных поверхностно-активных веществ (ПАВ), например, в гетерофазной полимеризации виниловых и акриловых мономеров, с целью получения полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам, используемых в биотехнологии и медицине.

В работе показано, что нерастворимые в воде полиэфирполиолы Boltorn и полученные на его основе сополимеры с лактидом и этиленоксидом, могут стабилизировать прямые эмульсии типа «масло в воде» и формировать прочные межфазные адсорбционные слои на поверхности капель мономера и на поверхности полимерно-мономерных частиц, обеспечивающие устойчивость и узкое распределение частиц по размерам. Эти свойства обусловлены тем, что данные соединения растворимы в мономере, несовместимы с образующимся полимером, обладают высокой поверхностной активностью на границе «мономерный раствор ПАВ/вода». Продемонстрировано участие полимера, образующегося в межфазном адсорбционном слое, в формировании структурно-механического барьера стабильности. Показана возможность получения прямым синтезом полимерных суспензий с диаметрами от 0.1 до 1.7 мкм с узким распределением по размерам в присутствии полиэфирполиола Boltorn и его сополимеров с лактидом и этиленоксидом.

Создание тиксотропных гидрогелевых материалов на основе акриловых сополимеров и детонационных наноалмазов для медицинских применений

Григорьев Д.В.¹, Хоманец Е.В.², Сивцов Е.В.², Успенская М.В.²

¹*Национальный исследовательский университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: dmitriy-get@rambler.ru*

Некоторые авторы называют 21-ый век веком композиционных материалов. Композиционные материалы на основе полимерных матриц (ПКМ) нашли широкое применение во многих областях промышленности и медицины. Примером таких материалов являются гидрогели.

Они представляют собой трёхмерные полиэлектролитные сетки, известные своей способностью поглощать большие объёмы жидкостей. Гидрогелевые повязки могут использоваться для лечения различных повреждений кожи. Гидрогели имеют хорошую адгезию к ранам. При этом адгезия к неповрежденной коже хуже, что делает их удаление с поверхности раны безболезненным. Наиболее ценными являются гидрогели, обладающие тиксотропными свойствами. Такие самовосстанавливающиеся материалы дают возможность вводить их путём инъекций в определенный участок тела для заполнения полости неправильной формы или для формирования покрытия на поверхности при тканевой инженерии. Акриловые гидрогели известны своими положительными характеристиками (дешевые, нетоксичные, обладают высокой сорбционной емкостью).

Наночастицы нашли широкое применение в химии ПКМ. Детонационные наноалмазы (ДНА) обладают уникальной комбинацией биологически значимых свойств, которые обеспечивают им преимущество по сравнению с другими наночастицами. На поверхности ДНА находятся различные функциональные группы, которые обеспечивают конъюгацию с макромолекулами и различными биологически-активными веществами.

В работе были синтезированы ПКМ на основе акриловых гидрогелей и наноалмазных частиц. Для подтверждения тиксотропных свойств полученных материалов проводилось реологическое исследование с использованием реометра MCR302 Anton-Paar. Была синтезирована серия из 7 образцов, отличающихся содержанием наполнителя (0-0,75 масс.% к сухому полимеру). В ходе эксперимента были получены зависимости динамических модулей G' и G'' от времени. Каждый из трех участков кривых отличался режимом воздействия (рост амплитуды – выдержка при максимальной амплитуде осцилляций – уменьшение амплитуды до первоначального значения (все при постоянной частоте 1.5 Гц)). Восстановление модуля упругости системы на третьем участке, свидетельствует о тиксотропных свойствах системы.

Исследование влияния сульфаниламида на физико-механические свойства полимерного композиционного материала на основе акриловых гидрогелей, модифицированных детонационными наноалмазами

Гудкин А.В.¹, Григорьев Д.В.², Сивцов Е.В.¹, Успенская М.В.²

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

²Национальный исследовательский университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gudkinartur@gmail.ru

На сегодняшний день полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются практически во всех отраслях промышленности. Особый интерес представляют ПКМ медицинского назначения. Один из видов таких систем – это гидрогели. Они представляют собой полиэлектролиты с различной степенью сшивки, способные абсорбировать и удерживать большое количество различных жидкостей.

Гидрогели на основе акриламида и акриловой кислоты хорошо изучены и уже долгое время успешно применяются в качестве контейнеров для доставки биологически активных веществ, а также в форме перевязочных средств для лечения ожогов и ран. Акриловые гидрогели обладают высокой сорбционной емкостью, относительно недороги и нетоксичны. Но их применение в медицинских целях сильно ограничено из-за низких физико-механических свойств и отсутствия биологической активности.

В середине 20 века детонационным синтезом были получены наноалмазные частицы. Детонационные наноалмазы (ДНА), являясь дисперсным неорганическим наполнителем и обладая покровом из различных функциональных групп, могут повысить физико-механические свойства материала. Кроме того, широко известна биологическая активность ДНА. Они обладают прооксидантным эффектом: продуцируя активные формы кислорода, ДНА нарушают рост микромицетов и продукцию белка микроорганизмами.

Для придания материалу терапевтической активности нами был выбран сульфаниламид. Данное лекарственное вещество (ЛВ) обладает бактериостатическим эффектом и используется для лечения ран и ожогов.

В работе была синтезирована серия из 4 образцов ПКМ: ненаполненный гидрогель, гидрогель с ДНА, гидрогель с ЛВ, гидрогель и с ДНА, и с ЛВ. Для изучения физико-механических характеристик полученных образцов было проведено реологическое исследование в режиме осцилляции. Полученные зависимости показали, что в ряду гель без ДНА и с ЛВ – гель с ДНА и с ЛВ – ненаполненный гель – гель с ДНА без ЛВ происходит упрочнение структуры гидрогелей, причем, всегда модуль накопления превышает модуль потерь $G' > G''$. Также были определены такие фундаментальные характеристики структуры гелей, как плотность сшивки и средний размер ячейки сетки геля.

Система алкилборан – *p*-хинон в синтезе привитых сополимеров коллагена и акриловых мономеров

Гущина К.С., Вавилова А.С.

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

E-mail: ksenija.gushchina@mail.ru

Актуальной задачей современной медицины является восстановление поврежденных тканей. Для решения данной задачи требуется создание клеточных матриц — скаффолдов, способных выступать в качестве носителей клеток. Такие материалы должны быть биосовместимыми, биоразлагаемыми, не токсичными, биологически активными, а также иметь определенную структуру, которая позволит клеткам расти внутри скаффолда. Задачей химии является синтез материалов — прекурсоров скаффолдов. Чаще всего в регенеративной медицине при производстве ранозаживляющих материалов используют коллаген, поскольку этот природный полимер входит в состав внеклеточного матрикса, который составляет основу соединительной ткани человека. Однако низкие показатели механических свойств делают невозможным использование коллагена в скаффолдах без дополнительной модификации. В связи с этим, целью работы стал синтез привитого сополимера коллагена и акриловых мономеров (метилметакрилата и акриламидов) в присутствии системы алкилборан – *n*-хинон, изучение характеристик и свойств сополимеров, определяющие полученные сополимеры как перспективные материалы для разработки скаффолдов.

Был синтезирован ряд сополимеров коллагена и метилметакрилата в присутствии иницирующей системы трибутилбор – *n*-хинон. В ходе исследований было изучено влияние температуры синтеза, строения и концентрации *p*-хинона на состав, молекулярно-массовые характеристики, морфологию и токсичность полученных сополимеров. Полученные данные свидетельствуют о том, что в присутствии системы трибутилбор – *n*-хинон образуется сополимер сшитой структуры. Были установлены оптимальные условия синтеза и состав сополимера.

Для синтеза сополимеров коллагена и акриламидов (акриламида и *N*-изопропилакриламида) вместо чистого алкилборана использовали устойчивый на воздухе аминный комплект триэтилборана в сочетании с *n*-хинонами различного строения. Как и в случае с метилметакрилатом, наблюдали образование сополимеров сшитой структуры, состав, молекулярно-массовые характеристики и цитотоксичность которых определяются строением мономера и *n*-хинона.

Полученные результаты позволяют в перспективе рассматривать полученные сополимеры в качестве материалов для регенеративной медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-73-01055).

Получение наночастиц серебра в растворах хитозана и исследование бактерицидного действия композиций

Данилюк Д.И., Апрятина К.В., Смирнова Л.А.

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

E-mail: kokojambo.zy@gmail.com

Получение наночастиц (НЧ) серебра является одной из актуальных областей бионанотехнологий. НЧ серебра могут найти применение в биомедицине в качестве антибактериального агента широкого спектра действия. В качестве полимерных матриц – стабилизаторов НЧ перспективно использовать биосовместимые полимеры, например, природный полисахарид хитозан. В работе НЧ серебра синтезировали путём УФ облучения *in situ* в уксуснокислых растворах хитозана, выступающего в роли стабилизатора и восстановителя. Кинетику формирования НЧ серебра и влияние разных рН среды на их размеры исследовали спектрофотометрически по появлению-нарастанию полосы плазмонного поглощения на 390 нм, характерной для НЧ серебра (рис. 1). Показано, что последующее воздействие на раствор УЗ уменьшает размеры НЧ, что подтверждается гипсохромным сдвигом максимума их полосы плазмонного поглощения.

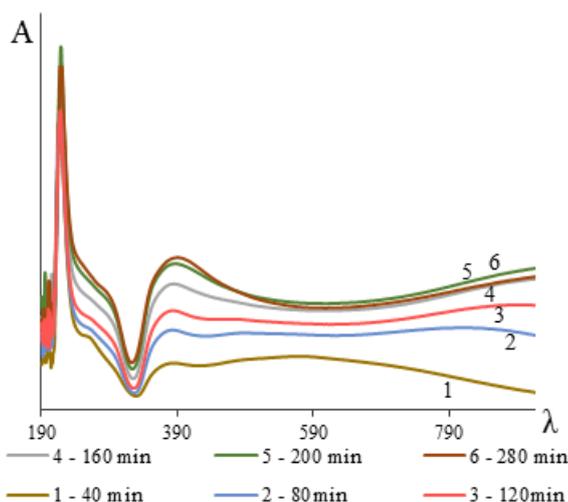


Рис. 1. Кинетика формирования НЧ серебра во времени

Исследовали бактерицидные свойства плёнок хитозана с НЧ серебра в диапазоне концентраций. Доказана высокая бактерицидность пленок на патогенных бактериях: стафилококк золотистый и синегнойная палочка. Введение НЧ серебра в матрицу хитозана значительно повышает физико-механические характеристики пленок, а также снижает температуру стеклования полисахарида. Композиции хитозан-НЧ серебра перспективны в качестве бактерицидных покрытий и ранозаживляющих материалов с противовоспалительным действием.

**Синтез сополимеров стеарилметакрилата и стеарилакрилата с
N-винилпирролидоном в условиях радикальной полимеризации и
исследование их влияния на низкотемпературные свойства
гидроочищенного дизельного топлива**

*Долганов Е.Д., Павловская М.В., Сорокин М.А., Гришин Д.Ф.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: raseroviaraser@gmail.com*

Модификация дизельных топлив путем введения соответствующих присадок, способствующих улучшению их низкотемпературных свойств и характеристик, относится к числу актуальных направлений современной нефтехимии. В качестве основы для создания присадок такого типа нередко используют полимеры. При этом эффективность депрессорной присадки определяется молекулярно-массовыми характеристиками синтезируемых сополимеров и их составом, целенаправленное регулирование которых возможно в условиях контролируемой радикальной полимеризации.

Нами методом радикальной полимеризации по механизму присоединения–фрагментации были синтезированы сополимеры на основе стеарилметакрилата и стеарилакрилата с N-винилпирролидоном в широком диапазоне мономерных смесей. В качестве регулятора молекулярно-массовых характеристик использовали 2-цианоизопропилтретиокарбонат и дибензилтретиокарбонат. Синтезированные сополимеры характеризуются относительно узким молекулярно-массовым распределением, что свидетельствует в пользу протекания полимеризации в режиме «живых» цепей. Дисперсность образцов не превышает 1.7 даже на глубоких степенях превращения мономеров. Методом ^1H ЯМР спектроскопии изучен состав полимеров и определены относительные активности мономеров, вступающих в реакцию сополимеризации.

Исследовано влияние синтезированных сополимеров на низкотемпературные свойства гидроочищенного дизельного топлива. Установлено, что данные сополимеры улучшают депрессорные свойства при их вовлечении в топливо в концентрациях от 200 до 1600 ppm. В случае температуры застывания депрессорный эффект достигает 21-го градуса. Проведен сравнительный анализ синтезированных сополимеров с ранее разработанными аналогами на основе высших алкилметакрилатов. Установлено, что предложенные нами присадки более эффективны, поскольку могут быть использованы в меньших концентрациях, чем ранее разработанные аналоги.

Таким образом, сополимеры на основе стеарилметакрилата и стеарилакрилата с N-винилпирролидоном, синтезированные в условиях контролируемой радикальной полимеризации по механизму присоединения –фрагментации, могут представлять интерес в плане присадок, улучшающих низкотемпературные свойства гидроочищенного дизельного топлива.

**Физико-механические свойства пленок на основе хитозана,
модифицированного наночастицами TiO_2**

Думина, И.С., Сундарева Ю.А., Буланов Е.Н., Фукина Д.Г., Саломатина Е.В.,
Смирнова Л.А.

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

E-mail: ev2367@gmail.com

В последнее время особое внимание привлекают гибридные композиты на основе хитозана (ХТЗ) и TiO_2 . Такие материалы сочетают в себе биоразлагаемость, биосовместимость, гипоаллергенность, пленкообразующую и хелатообразующую способности ХТЗ, а также возобновляемость его источников сырья, и фотоактивные свойства TiO_2 , что является перспективным при создании биоразлагаемой упаковки и фотокаталитических систем очистки воды от органических загрязнителей. Следует ожидать синергетического эффекта свойств от стабилизации хитозаном наноструктурированного TiO_2 .

В связи с этим в работе золь-гель методом были получены наночастицы (НЧ) TiO_2 из изопропоксида титана в среде изопропилового спирта и отработаны условия, позволяющие контролировать размер НЧ TiO_2 от 5 до 1000 нм за счет изменения концентрации каталитической системы процесса поликонденсации – H_2O/HCl . По данным рентгенофазового анализа TiO_2 в НЧ имеет анатазную аллотропную модификацию. Для предотвращения спонтанной агломерации НЧ TiO_2 в процессе хранения были стабилизированы макромолекулами ХТЗ при смешивании его водно-кислотных растворов со спиртовыми дисперсиями TiO_2 до образования устойчивой суспензии. Из последних были сформированы пленки, содержащие от 0,5 до 10 масс.% TiO_2 относительно массы сухого полисахарида, переведенного из солевой в основную форму. Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что в НЧ TiO_2 равномерно распределены в полимерной матрице, однако их размеры увеличиваются в 2-3 раза. Методом ИК-спектроскопии показано взаимодействие поверхности НЧ TiO_2 с NH_2 - и OH - группами ХТЗ. Модификация полисахарида НЧ TiO_2 приводит к снижению степени его кристалличности и существенно изменяет физико-механические и теплофизические свойства материалов по сравнению с чистыми ХТЗ. Прочность и деформация при разрыве материалов на основе ХТЗ, модифицированного TiO_2 , может достигать 94 МПа и 24 % против 20 МПа и 4 % для ХТЗ. Зависимость физико-механических характеристик пленок от концентрации НЧ TiO_2 в них носит экстремальный характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (программой стратегического академического лидерства «Приоритеты-2030») на основании решения исполнительной дирекции ННГУ им. Н.И. Лобачевского (грант № Н-414-99_2023-2024).

Сравнение влияния неodeканоата неодима, синтезированного из неodeкановой кислоты разных производителей, на полимеризацию синтетического каучука

Зарганаев А.З.^{1,2}, Биличенко Ю.В.¹

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

²*ООО «Лаборатория инновационных технологий», Королёв, Россия
E-mail: zarganaev1994@gmail.com*

Синтез неodeканоата неодима проводился по способу, разработанному сотрудниками ООО «ЛИТ» (Патент № 2785807). Было синтезировано два образца: 1) с использованием неodeкановой кислоты производства Сетилим (Россия) и 2) с использованием неodeкановой кислоты ExxonMobil (США). Каталитическая активность образцов сравнивалась при полимеризации 1,3-бутадиена. В качестве образца сравнения использовался неodeканоат неодима производства Comar Chemicals (ЮАР).

Таблица 1. Результаты сравнения образцов неodeканоата неодима при полимеризации 1,3-бутадиена

Параметр	Показатели синтетического каучука диенового									
	Образец сравнения		Образец №1				Образец №2			
Конверсия (120 мин), %	92	98	95	93	92	93	80	83	76	75
Вязкость по Муни, усл.ед.	40,9	41,5	34,7	33,6	52,0	46,3	42,5	41,7	37,6	37,8
M _w /M _n	2,65	2,47	2,52	2,51	2,54	2,50	3,04	2,93	2,83	2,75
1,4-цис звенья, %	97,6	97,6	97,3	97,4	97,3	97,2	98,0	97,7	98,4	98,2
1,4-транс звенья, %	1,9	1,8	2,2	2,1	1,8	2,0	1,3	1,3	1,2	1,3

Из полученных данных сравнения следует, что неodeкановая кислота производства Сетилим (Россия) полностью подходит для синтеза неodeканоата неодима. Микроструктура и коэффициент полидисперсности полибутадиена, полученного при помощи образца №1, соответствует требованиям марок СКД-НД В(Lp). Конверсия бутадиена при полимеризации с использованием образца №1 сопоставима с образцом сравнения производства компании Comar Chemicals. У образца №2 коэффициент полидисперсности превышает предельное значение 2,75, а также низкие показатели конверсии. Значения вязкости по Муни у всех образцов в пределах нормы.

**Полимеризация гексаметилциклотрисилоксана, инициируемая
фенилсиланолами**

Зубова В.Ю.^{1,2}, Миняйло Е.О.^{1,3}, Темников М.Н.^{1,3}, Щеголихина О.И.¹,
Анисимов А.А.^{1,2,3}, Музафаров А.М.^{1,4}

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

²*Московский физико-технический институт, Москва, Россия*

³*Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого,
Тула, Россия*

⁴*Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова
Российской академии наук, Москва, Россия*
E-mail: valera.zubova.2002@mail.ru

Особое место в обширном и широко используемом классе полиорганосилоксанов занимают полидиметилсилоксаны (ПДМС). Это обусловлено тем, что данные полимеры обладают уникальным комплексом физико-химических свойств.

ПДМС могут быть функционализированы различными группами, что позволяет создавать материалы с определенными свойствами. В силу уникальности химии силиконов, представляется интересным получение новых соединений на их основе, в том числе и звездообразных полимеров.

Основным методом промышленного получения ПДМС является анионная полимеризация октаметилциклотетрасилоксана ($D_4^{Me_2}$). Однако данный процесс является равновесным, что обуславливает активное протекание побочных процессов с образованием циклических продуктов и уширением молекулярно-массового распределения полимеров. Ранее в ИНЭОС РАН был разработан новый экологичный способ получения узкодисперсных полидиметилсилоксанов [1]. Было показано, что использование аммиака в качестве реакционной среды позволяет получать полимеры без дополнительных стадий очистки и выделения при практически полной конверсии циклического мономера.

В данной работе получены монофункциональные, телехелевые и трифункциональные полидиметилсилоксаны в среде аммиака полимеризацией с раскрытием цикла $D_3^{Me_2}$ с использованием трифенилсиланола, дифенилсиландиола и фенилсилантриола в качестве инициаторов. Все полученные ПДМС являются узкодисперсными. Структура и чистота полученных соединений были подтверждены комплексом методов физико-химического анализа. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (№ 21-73-20225)

Список литературы:

[1] Minyaylo E., Temnikov M., Anisimov A., Peregudov A., Shchegolikhina O., Muzafarov A. // Applied Polymer Material, 4 (8), 5696 (2022).

Высококочувствительные фоторезистовые композиции на основе сополимеров замещенного гидроксистирила с метакрилатами различного строения

Зуева Е.И.¹, Гришин И.Д.¹, Джонс М.М.²

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

²ООО «Поликетон», Нижний Новгород, Россия
E-mail: lizaz1032@gmail.com

Наиболее распространенными для формирования рисунка некритичных слоев являются резистивные композиции, в качестве полимерной основы которых используются различные сополимеры замещенного пара-гидроксистирила с гидроксистирилом и метакрилатами различного строения. Особенностью данных сополимеров является то, что необходимо сначала получать сополимеры, например с 4-трет-бутоксикарбонилостистирилом, после чего проводить частичную деблокировку. В ходе работы были синтезированы ряд альтернативных сополимеров на основе замещенного пара-гидроксистирила, гидроксифенилметакрилата и трет-бутилметакрилата. Оценка стойкости химически усиленных фоторезистивных композиций на основе полученных сополимеров показала, что, в зависимости от состава, потеря толщины неэкспонированной пленки фоторезиста при проявлении в водном растворе гидроксида тетраметиламмония (ТМАГ) может меняться от 17 до 1%. Наибольшую стойкость к проявителю показывают фоторезистивные композиции с наименьшим содержанием кислотно-лабильных звеньев в своем составе. Установлено, что даже выбор фоточувствительного генератора кислоты (ФГК) влияет на стойкость неэкспонированной пленки фоторезиста. Так, при использовании в качестве ФГК бис(4-трет-бутилфенил)иодоний трифлата (ТБФИТФ) и бис(4-трет-бутилфенил)иодоний нафлата, последний показывает наибольшую эффективность ингибирования растворения неэкспонированной пленки резиста и потеря толщины составляет менее 0.5%. Однако, столь сильное ингибирование и строение нафлатного аниона сказывается и на экспонированных участках, вследствие чего чувствительность существенно ухудшается. Таким образом, наиболее качественное изображение (Рис.1) удалось сформировать в резистивных пленках с использованием бис(4-трет-бутилфенил)иодоний трифлата.

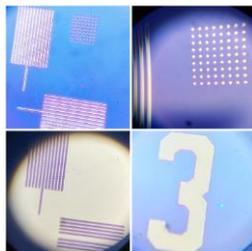


Рис. 1. Пример фотолитографической маски в фоторезисте с 5 мас.% ТБФИТФ

Контролируемый синтез полимеров, содержащих блок фторалкил(мет)акрилатных звеньев, для создания гидрофобных покрытий

Казаренко Ю.С., Гостев А.И., Сивцов Е.В., Машляковский Л.Н.
*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: yuliakazarenko@yandex.ru*

Настоящая работа базируется на известном факте, что включение в состав известных полимерных покрытий звеньев мономеров, содержащих перфторалькильные радикалы, позволяет придать им или повысить гидрофобность [1-3]. Это осуществлялось путем добавления соответствующих мономеров – фторированных акрилатов и метакрилатов – в реакционную массу при осуществлении классической радикальной полимеризации. Однако везде отмечается, что эффект гидрофобизации зависит от способа введения фторированного мономера: либо всего количества сразу, либо постепенно в ходе синтеза. Это однозначно свидетельствует об определяющей роли микроструктуры сополимеров.

Последние три десятилетия ознаменованы бурным развитием различных техник контролируемой радикальной полимеризации (КРП), одной из главных особенностей которой является возможность получения заданной микроструктуры полимера: статистической, градиентной, блочной, мультиблочной и др. В связи с этим целью данного исследования являлось получение сополимеров для полиуретановых покрытий, содержащих фторированные (мет)акрилаты в виде отдельного блока.

Для решения поставленной задачи в работе используется техника КРП – полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ полимеризация или RAFT полимеризация в англоязычной литературе). Обычно основой для получения полиуретанового покрытия является сополимер стирола с (мет)акрилатами, один из которых содержит гидроксильную группу, обеспечивающую сшивку полиизоцианатами. В качестве агентов ОПЦ использованы 4-циано-4-(фенилкарбонотиоилтио)пентановая кислота (ЦПК) и 2-(((додецилтио)карбонотиоил)-тио)-2-метилпропаноат (ДМП), обеспечивающие высокий уровень контроля при полимеризации активных мономеров. В работе изучены молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров, их строение доказано ЯМР ^1H и ИК спектроскопией.

Список литературы

- [1] Yang X., Zhu L., Zhang Y. et al. // Applied Surface Science. 2014. V. 295. P 44–49.
- [2] Thomas R.R., Anton D.R., Graham W.F. et al // Macromolecules. 1998. V. 31. P.4595–4604.
- [3] Thomas R.R., Anton D.R., Graham W.F. et al // Macromolecules. 1997. V. 30. P.2883–2890.

Фотополимеризация метилметакрилата в присутствии метиленового синего и эозина

Лизякина О.С., Калинина А.А., Ваганова Л.Б., Гришин Д.Ф.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: oksana.94.02@mail.ru

Синтез органических и высокомолекулярных соединений с применением фотоорганокатализа стал успешной альтернативой процессам с участием комплексов переходных металлов [1]. Ранее установлено, что метиленовый синий (МС) [2] и эозин (ЭЗ) [3] способны проводить полимеризацию метилметакрилата (ММА) по схеме *безметаллической* полимеризации с переносом атома.

Целью работы стало изучение особенностей фотополимеризации ММА с участием красителей МС и ЭЗ в различных соотношениях. В качестве инициатора выступал этил-2-бромизобутират (ЭБИБ), электронодонорной добавки - трибутиламин (Bu_3N). Процесс проводился в диметилсульфоксиде (ДМСО) *без предварительной дегазации* реакционной смеси.

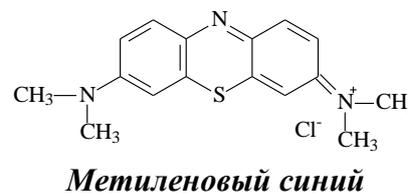
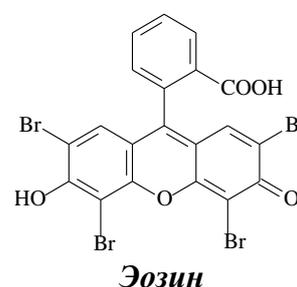
Установлено, что МС / ЭБИБ / Bu_3N позволяет получать полиММА с выходом ~ 90% за 2.5 часа. При этом зависимость среднечисленной молекулярной массы (M_n) от степени превращения ММА характеризуется двумя участками с разным темпом роста, а коэффициенты полидисперсности (D) составляют ~ 1.7-1.8.

Добавление ЭЗ (в соотношении МС / ЭЗ = 3 / 1) увеличивает общую скорость процесса и сокращает время достижения предельных степеней превращения. Численные значения молекулярной массы (ММ) снижаются, а зависимость приобретает линейный вид. D остаются ~ 1.7. Аналогичные закономерности наблюдаются и при соотношении МС / ЭЗ равным 1 / 1 и 1 / 3. При этом дальнейшее увеличение количества ЭЗ приводит к снижению численных значений ММ. ММ образцов ПММА, полученных с участием только ЭЗ / ЭБИБ / Bu_3N , до конверсии ~ 50% не меняется и составляет ~ 10-12 кДа, а затем возрастает до ~ 42 кДа. D при этом составляют ~ 2.0-2.2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№23-23-00130).

Список литературы

- [1]. Corrigan N. et al. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 6165-6212.
- [2]. Лизякина О.С., Ваганова Л.Б., Гришин Д.Ф. // Высокомолекулярные соединения. 2023. Т.65Б. С. 189-203.
- [3] Kutahya S. et al. // Polym. Chem. 2016. V.7. P.6094–6098



Особенности сочетания полиметилакрилата по методу Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Polymerization в отсутствие и в присутствии кислорода воздуха

Калинина Д.А., Колякина Е.В.

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

E-mail: daryakalinad@yandex.ru

Развиваемые в последние десятилетия методы обратимо-деактивируемой радикальной полимеризации, в том числе Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), широко применяются для получения различных полимерных материалов с четко определенной молекулярной массой, низкой полидисперсностью и высокой концентрацией функциональных групп. Наличие функциональных групп на конце полимерной цепи позволяет проводить полимераналогичные превращения, в частности, технологии Atom Transfer Radical Coupling (ATRC) и Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling (RTA-ATRC) считаются наиболее простыми в плане модификации полимерной цепи. С их помощью получают макромолекулы с симметричной структурой и удвоенной молекулярной массой, телехелатные, Н-образные, макроциклические и мультиблочные продукты.

Нами разрабатывался подход сочетания полиметилакрилата (ПМА), полученного методом ATRP и содержащего концевые атомы брома, в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона (ФБН). Данный метод сочетания позволяет получить симметричные высокомолекулярные алкоксиямины (ВАА) с заданной молекулярной массой (схема), которые способны участвовать в дальнейшем ступенчатом росте полимерной цепи.

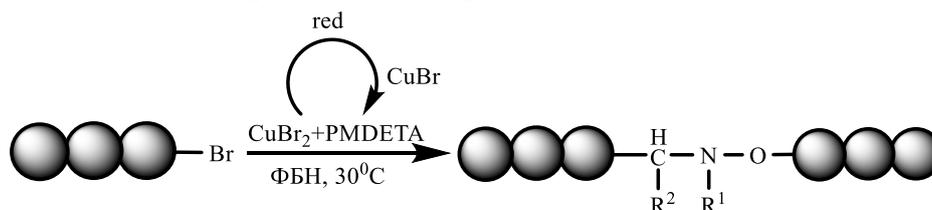


Схема. Образование высокомолекулярного алкоксиямина методом сочетания

Сочетание ПМА осуществляли в присутствии каталитической системы CuBr_2 /пентаметилдиэтилентриамин в присутствии и в отсутствие кислорода воздуха при 30°C . В качестве восстановителей CuBr_2 и деоксигенаторов применяли аскорбиновую кислоту, дитионит натрия и изоаскорбат натрия. Показано, что процесс сочетания в присутствии кислорода воздуха наиболее эффективно реализуется при введении в систему стирола и использовании аскорбиновой кислоты как деоксигенатора. Наличие нитроксильного фрагмента внутри полимерной цепи гомополимеров метилакрилата и его блок-сополимеров со стиролом было подтверждено путем проведения деструкции при температуре 130°C .

Синтез органических красителей с дифениламиновыми электронодонорными группами

Калужская Е.Н.¹, Дядищев И.В.², Лупоносков Ю.Н.^{2,3}

¹Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

³Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: ximichka1991@mail.ru

Органическая и перовскитная электроника является перспективной и быстро развивающейся отраслью науки и техники. Комбинация различных арильных и гетероарильных блоков, таких как тиофен, бензол и др., для молекулярного дизайна сопряженных малых молекул является эффективным инструментом для создания органических красителей, излучающих свет в определенных диапазонах УФ-видимого спектра. Органические красители донорно-акцепторной структуры имеют большой потенциал для использования в различных устройствах.

Был проведен синтез органических сопряженных молекул донорно-акцепторной структуры [1] и изучены термические, оптические и свойства полученных олигомеров

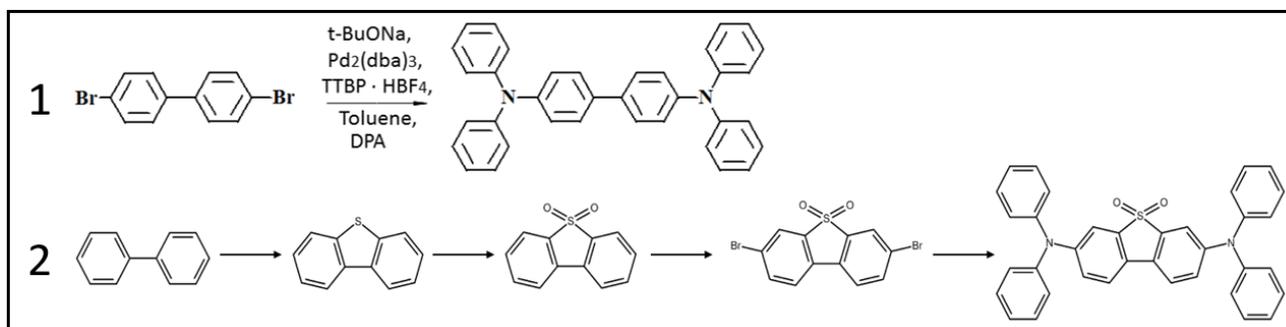


Рис. 1. Схемы получения 1 – DAB, 2 - DABSO

Исследования и разработка новых органических материалов, таких как сопряженные олигомеры донорно-акцепторной структуры, содержащих дифениламиновые группы, представляют перспективную область научных исследований. Тщательное исследование структуры и свойств таких материалов позволит выявить взаимосвязи между ними, что даст возможность предсказывать различные свойства и конструировать материалы с заранее заданными параметрами.

Список литературы

[1] Lee Kwang-Hoi, Kazuhide Morino, Atsushi Sudo, Takeshi Endo // 2011 Polymer Bulletin 67(2):227-236

Полимерные композиционные материалы на основе стирол-бутадиен-стирольного каучука, полиэтилена, полипропилена

Козушкин А.Д., Апрятина К.В.

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

E-mail: andrej.kozushkin@mail.ru

Синтез полимерных композиционных материалов на основе стирол-бутадиен-стирольных каучуков (СБС) представляется перспективным направлением для приложения его в дорожном строительстве с целью улучшения свойств битума нефтяного дорожного (БНД). СБС – это синтетический термопластичный эластомер, полученный полимеризацией смеси стирола и бутадиена. Использование чистого СБС имеет ряд недостатков. Во-первых, СБС подвержен окислительному старению в процессе эксплуатации. Во-вторых, спектр улучшаемых свойств битума при использовании СБС каучука значительно уже, чем при применении композиционных материалов на его основе. Целью работы является синтез полимерных композиционных материалов на основе СБС, полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и полипропилена (ПП) экструзионным методом и исследование их свойств. Были получены композиционные материалы на одношнековом экструдере (L/D - 25) СБС/ПЭВД при массовом соотношении компонентов 90/10, 70/30, 50/50, температурах 120 °С и 160 °С, частоте вращения шнека 4,6 об./мин. Доказано, что добавление ПЭВД способствует улучшению перерабатываемости СБС экструзией, но при этом с увеличением доли ПЭ в композите снижаются такие физико-механические характеристики как напряжение при разрыве и удлинение. Вместе с тем отмечено, что при повышении температуры получения композита с 120 до 160 °С происходит значительное улучшение указанных свойств. Синтезирован композит СБС/ПП при соотношении компонентов 90/10, 70/30, 50/50, температуре 160 °С, частоте вращения шнека 4,6 об./мин. С увеличением доли ПП в композите происходит увеличение значений напряжения при разрыве и удлинения, при этом, изменяется вид деформационной кривой – появляется область плато (Рисунок 1).

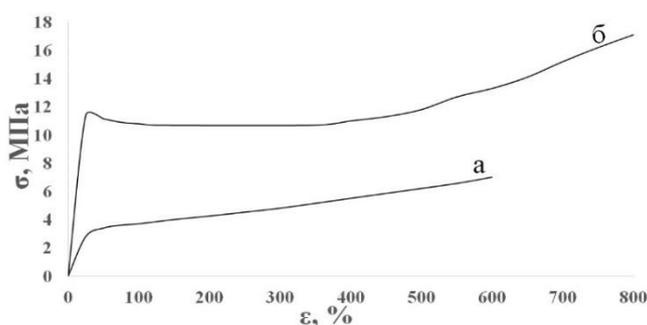


Рис.1. Деформационные кривые композиционных материалов СБС/ПП – 90/10 (а) и 50/50 (б)

Полученные композиты предположительно обладают улучшенными физико-механическими характеристиками и более широким набором свойств по сравнению с СБС.

Поверхностная модификация полимерных покрытий олигоорганосилоксанами по реакции Пирса-Рубинштейна

Консурова С.А., Агеенков А.Д., Солдатов М.А.

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

E-mail: svetlana.konsurova@yandex.ru

Направленное регулирование поверхностных свойств полимерных покрытий является перспективной задачей, решение которой позволит расширить спектр их свойств, а следовательно, и сферы применения.

Одним из методов такого регулирования является химическая поверхностная модификация, дающая возможность изменить поверхностные характеристики покрытия, не затрагивая объёмные свойства полимерной матрицы.

В данной работе описывается поверхностная модификация отвержденных полимерных покрытий олигоорганосилоксанами с различной длиной цепи с терминальными гидридсилильными группами по реакции Пирса-Рубинштейна, заключающейся во взаимодействии реакционноспособных атомов водорода олигоорганосилоксана с гидроксильными группами, находящимися на поверхности покрытия.

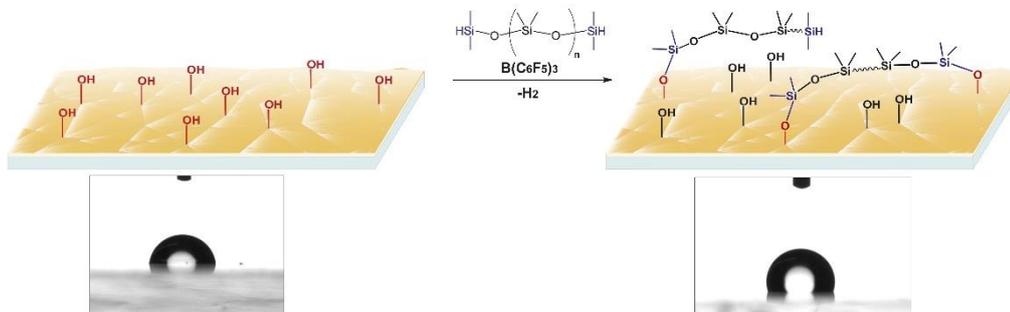


Рис. 1. Схема модификации полимерного покрытия по реакции Пирса-Рубинштейна.

Была исследована возможность проведения реакции Пирса-Рубинштейна на нескольких полимерных матрицах различной природы (бутоксिलированный фенолформальдегидный олигомер резольного типа, эпоксидный и модифицированный полиэфирный олигомеры).

Эффективность модификации подтверждена РФЭС. Толщина привитого монослоя охарактеризована методом эллипсометрии. По результатам исследований было оценено влияние олигоорганосилоксанов на поверхностные свойства получаемых покрытий, а также исследовано влияние длины цепи на данные свойства.

Новые гребнеобразные сополимеры декстрана с поли-2-этилцианоакрилатом

Коростелева Д.А.¹, Кордюкова А.П.¹, Серегина Т.С.¹, Дятлов В.А.^{1,2}

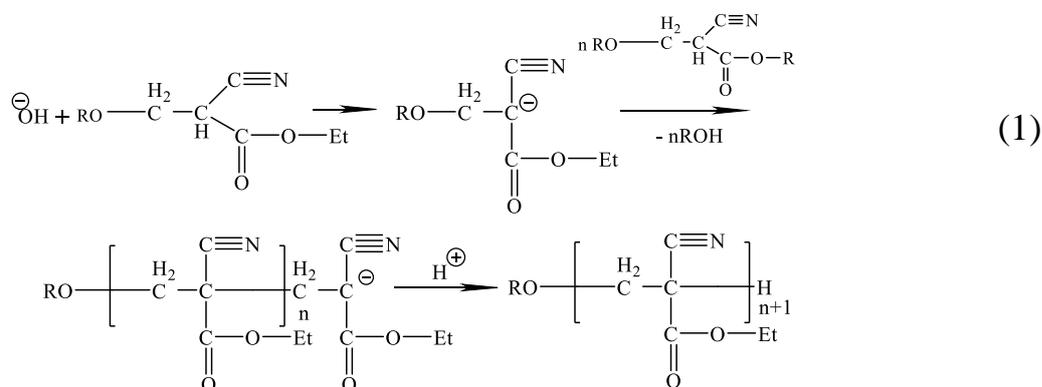
¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА, Москва, Россия

E-mail: darinakoros87@mail.ru

Этил-2-цианоакрилат, как известно, используется в медицине и фармакологии при получении нанокорпускулярных носителей лекарств и в качестве основы «мгновенных» клеевых композиций. Его главной особенностью является способность вступать в анионную полимеризацию под действием следов воды в качестве инициатора с образованием твердого нерастворимого в воде клеевого шва либо нанокорпускулярных носителей лекарств с твердой внешней стенкой.

В органических растворителях в кислой среде этил-2-цианоакрилат образует аддукты со слабыми нуклеофилами, такими как октиловый, додециловый и другими высшими спиртами [1]. В настоящей работе показано, что в водной среде в присутствии полисахаридов цианоакрилатный мономер образует гребнеобразный сополимер (схема 1). Химическое строение полученного соединения доказано с использованием MALDI-TOF спектрометрии. Первый сигнал поли-2-цианоакрилата на этих спектрах соответствует тригликозидному фрагменту декстрана с присоединенной поли-2-цианоакрилатной макромолекулой. Таким образом, неожиданно оказалось, что в водной среде в кислых условиях инициатором анионной полимеризации этил-2-цианоакрилата могут выступать даже вторичные спиртовые группы полисахаридов с образованием привитых сополимеров.



Список литературы

[1] Oligomers based on cyanoacrylic acid esters / Dyatlov V.A. [et al]. Mendeleev Communications. 2023. V.33. I. 4. P. 565-567.

Композитные гелевые покрытия на основе диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы в лечении остеомиелита

Костандян Е.С.¹, Дятлов В.А.^{1,2}

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

² *Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, РТУ
МИРЭА, Москва, Россия*

E-mail: eva.kostandyan@yandex.ru

Все инфекционные поражения кости трудно поддаются лечению. Особое место занимает проблема остеомиелита. Обычная стратегия лечения с использованием костных имплантатов затруднена вследствие локального растворения не только собственной кости, но и имплантируемого материала. Алло- и ксено-материалы, применяющиеся в клинической практике, позволяют добиться хорошей биосовместимости, но в случае остеомиелита для успешного использования имплантата этого недостаточно. Он должен обладать сразу несколькими видами физиологической активности, подавлять асептическое воспаление и локально стимулировать рост собственной кости [1]. К настоящему времени проблема создания имплантатов для замещения костной ткани, потерянной в результате остеомиелита, не решена и остается весьма острой.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию эффективности биокомпозитов на основе костных матриц бычьей кортикальной и спонгиозной кости, пропитанных полисахаридным гелем, содержащим антибиотик, нестероидное противовоспалительное и систему его внутриклеточного транспорта на основе наноземульсии гиалуроновой кислоты. В качестве полимерной основы для гелевого носителя лекарств выбрана диальдегидкарбоксиметилцеллюлоза, полученная методом периодатного окисления карбоксиметилцеллюлозы [2]. Антибактериальные свойства достигались путем ковалентного связывания антибиотика ванкомицина с основной цепью полимера. Для контроля за локальным воспалением в имплантат ввели нестероидное противовоспалительное средство – теноксикам. Его эффективную доставку внутрь иммунокомпетентных клеток, окружающих имплантат, обеспечивает система внутриклеточной доставки на основе сшитой наноземульсии гиалуроновой кислоты. Химическое строение полимеров изучали методами ЯМР ¹³C спектроскопии и MALDI–TOF масс спектрометрии. Антибактериальную активность геля и биокомпозитов изучали методом *in vitro*. Эффективность синтезированного биокомпозита была исследована в опытах *in vivo* при лечении экспериментального остеомиелита крыс.

Список литературы

- [1] Лусс А.Л., Кушнерев К.С. и др. // Сборник работ VIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием Приоровские чтения и Конференции молодых учёных. 2020. С. 89–92.
- [2] Zheng T., Yu X., Pilla S. // *Carbohydr. Polym.* 2017. № 157. PP. 1333–1340.

Изготовление керамических изделий из ди(мет)акрилатов с добавками частиц оксидов металлов путем фотополимеризации

Котельникова А.А., Ковылин Р.С., Чесноков С.А.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

E-mail: aakot@iomc.ras.ru

Тема керамик не теряет актуальность, поскольку охватывает широкий спектр областей применения – электроника и оптика, а также в термостойких конструкционных элементах. Процесс изготовления керамического изделия может быть осуществлен различными способами. Появление 3D-печати позволило реализовывать новые способы решения проблемы формирования сложных керамических структур на основе Al_2O_3 . Особый интерес представляет проекторная стереолитография (DLP). Данное исследование направлено на разработку стабильной фотополимеризующейся суспензии, содержащей частицы Al_2O_3 (от 50 до 60 об. %), диспергированные в смоле диметакриловой природы и стабилизированные за счет введения диспергатора. В качестве диспергатора использовали коммерчески доступный 3-аминопропилтриэтоксисилан (KH550), концентрацию которого варьировали от 2 до 5 мас.%. По данным ртутной порометрии размер частиц порошка Al_2O_3 составлял от 1 до 5 мкм. Методом УФ-полимеризации суспензий на основе диметакрилата этиленгликоля и частиц Al_2O_3 в присутствии KH550 синтезированы высоконаполненные композиты («зеленые тела»), которые далее подвергали процедурам отжига и спекания в соответствии с заданным температурным профилем. Кинетику фотополимеризации полученных высоконаполненных суспензий исследовали на ИК фурье-спектрометре. Установлено, что процесс полимеризации чистого диметакрилата проходит за 7.6 минут и достигает предельной конверсии 62 %. Введение в систему частиц Al_2O_3 приводит к росту скорости полимеризации - предельная конверсия (58%) достигается за время полимеризации 2.7 минут. Морфологию поверхности и сколов «зеленых тел» и полученной из них керамики исследовали методом СЭМ. Обнаружено, что структура «зеленых тел» до отжига не меняется независимо от концентрации KH550. После отжига и спекания керамический образец представлял собой монолитное тело, содержащее небольшое количество пор. Был исследован термический распад полимера методом термогравиметрии. Показано, что скорость деструкции при введении диспергатора KH550 не меняется, однако начало деструкции смещается в область высоких температур.

Таким образом в данной работе предложены новые перспективные составы стабильных высоконаполненных суспензий на основе отечественных материалов для получения методом УФ-полимеризации керамических изделий.

РЕТ-RAFT полимеризация метилметакрилата в присутствии диоксида титана

Краснова В.В., Власова А.О., Зайцев С.Д.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: krasnoovavera.q@mail.ru

РЕТ-RAFT основана на альтернативной активации RAFT-агента с помощью фотоокислительно-восстановительных катализаторов. Использование света в качестве источника энергии дает возможность «включать» и «выключать» полимеризацию, проводить процесс в более мягких условиях. В данной работе в качестве фотокатализатора был выбран диоксид титана (TiO_2) в полиморфной модификации анатаза, в качестве RAFT-агента - 4-циано-4-(додецилкарбонотиоилтио)-пентановая кислота (ЦДТПА).

Целью работы являлось исследование РЕТ-RAFT полимеризации метилметакрилата в присутствии RAFT-агента ЦДТПА и диоксида титана.

На первом этапе была изучена устойчивость ЦДТПА в растворе диметилформамида под действием ультрафиолета (Рис. 1). Оптимальными условиями оказались инертная атмосфера, содержание диоксида титана в растворе 1 мг/мл и расстояние до источника света 30 см. Далее была проведена полимеризация ММА в присутствии ЦДТПА и TiO_2 в инертной атмосфере и на воздухе. Полимеризация на воздухе отличается большей скоростью. Также стоит отметить, что в присутствии ЦДТПА в исходной мономерной смеси скорость процесса оказывается выше. По результатам гель-проникающей хроматографии видно, что образцы, полученные в присутствии TiO_2 и ЦДТПА одновременно отличаются более узким молекулярно-массовым распределением и линейной зависимостью среднечисловой молекулярной массы от конверсии, что свидетельствует о контролируемом режиме протекания процесса (Рис. 2).

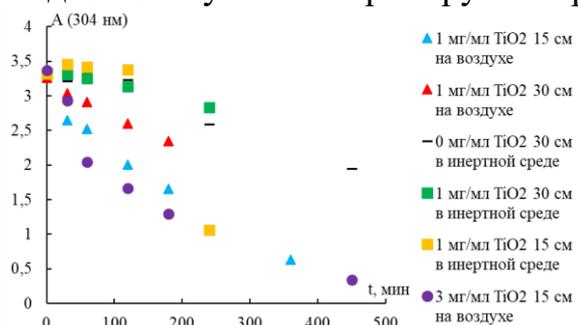


Рис 1. Зависимость оптической плотности раствора от времени облучения.

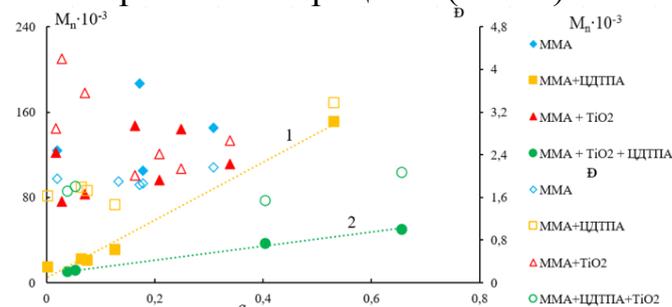


Рис 2. Зависимость среднечисловой молекулярной массы (M_n) и дисперсности (\bar{D}) от конверсии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 23-13-00342).

Синтез сополимеров стеарилметакрилата с глицидилметакрилатом методом радикальной полимеризации с переносом атома в присутствии инициаторов различного строения и исследование их влияния на низкотемпературные свойства дизельного топлива

Криуличев И.П., Павловская М.В., Симакина Е.С.

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

E-mail: ivann19.11.1998@gmail.com

Синтез полимеров с четко заданными молекулярно-массовыми характеристиками является одной из важнейших задач современной химии полимеров. Эффективное решение этой задачи возможно в рамках концепции контролируемой радикальной полимеризации и, в частности радикальной полимеризации с переносом атома (в англоязычной литературе Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP).

С использованием метода ATRP нами синтезированы (со)полимеры стеарилметакрилата (СМА) с глицидилметакрилатом (ГМА) с заданными молекулярно-массовыми характеристиками в широком диапазоне мономерных смесей. В качестве каталитической системы использовали бромид меди (I) в сочетании с трис(2-пиридилметил)амином (ТПМА) как азотсодержащим лигандом и инициаторы различной функциональности: монофункциональный этил-2-бромизообутират (EViB), бифункциональный этилен-бис(2-бромизообутират) (2f-BiB) и трифункциональный глицерин-трис(2-бромизообутират). Физико-химическими методами исследования установлено, что применение инициаторов различного строения позволяет получать сополимеры различной архитектуры. При этом строение синтезированных сополимеров должно оказывать влияние на их свойства.

В этой связи, нами изучено влияние сополимеров СМА-ГМА различной архитектуры на низкотемпературные свойства дизельного топлива (ДТ). Установлено, что введение в топливо добавок указанных сополимеров с ММ (~25 kDa) в концентрации 800 ppm позволяет снизить температуру застывания ДТ на 6°C в случае сополимера СМА-ГМА, синтезированного на монофункциональном инициаторе, и на 11-13°C в случае образцов, полученных на полифункциональных инициаторах.

Исследованы изотермы поверхностного натяжения синтезированных сополимеров, которые свидетельствуют об отличии в строении сополимеров, полученных на моно-, би- и трифункциональном инициаторах, что с высокой долей вероятности может обуславливать их различное влияние на депрессорные свойства ДТ.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00087).

Контролируемая радикальная гомополимеризация 5-винил-1*H*-тетразола и 2-метил-5-винилтетразола в условиях обратимой передачи цепи

Крыгина Д.М.¹, Сивцов Е.В.^{1,2}, Гостев А.И.², Байгильдин В.А.³

¹Институт высокомолекулярных соединений российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
Россия

E-mail: krygina.dm@gmail.com

Полимеры на основе 5-винилтетразолов за счет собственной физиологической активности, высокой липофильности и чувствительности к изменению рН-среды перспективны для применения в биомедицинских целях [1-3]. К полимерам специального назначения нередко применяются строгие требования по молекулярной массе и ширине молекулярно-массового распределения. Синтезировать полимеры с такими характеристиками возможно с применением метода контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT/ОПЦ-полимеризация), который широко применяется благодаря своей простоте и универсальности.

В работе была проведена ОПЦ-гомополимеризация 5-винил-1*H*-тетразола (ВТ) и 2-метил-5-винилтетразола (МВТ) в присутствии агентов обратимой передачи цепи трех классов: тритиокарбонатов различного строения, ксантата и дитиобензоата при одинаковых исходных соотношениях инициатора и ОПЦ-агента к мономеру ($[ОПЦ]/[M]=2 \cdot 10^{-2}$, $[ДАК]/[M]=2 \cdot 10^{-3}$). Было показано, что независимо от наличия или отсутствия ОПЦ-агента, незамещенный 5-винилтетразол (ВТ) проявляет бóльшую активность в радикальной полимеризации, чем замещенный (МВТ). В присутствии тритиокарбонатов гомополимеризация обоих мономеров протекает в контролируемом режиме, о чем свидетельствует псевдопервый порядок реакции и линейный вид зависимости роста молекулярной массы с конверсией мономера. Ксантат, напротив, не обеспечивает контроля молекулярно-массовых характеристик ни для МВТ, ни для ВТ. Дитиобензоат хорошо контролирует гомополимеризацию ВТ и полностью ингибирует процесс для МВТ.

Список литературы

- [1] Кижняев В.Н., Смирнов А.И., Бирюкова Е.И., Новиков В.И., Апарин П.Г. // Химико-Фармацевтический Журнал. 1992. Т. 26. № 11–12. С. 55–56.
- [2] Kraus J.L. // Pharmacological Research Communications. 1983. V. 15. № 2. P.183–189.
- [3] Shurpik D., Makhmutova L., Usachev K., et al. // Nanomaterials. 2021. V.11. № 4. P. 947.

Влияние режима обработки микроволокон низкотемпературной плазмой на свойства эластомерных теплозащитных материалов

Крюкова Д.А., Кочетков В.Г., Новопольцева О.М., Каблов В.Ф.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

E-mail: dasha.antarius@yandex.ru

Для повышения эффективности защиты конструкций специального назначения от высокотемпературного воздействия применяются «жертвенные» покрытия на основе этиленпропилендиенового каучука (СКЭПТ), содержащие микроволокнистые наполнители [1]. Однако для СКЭПТ характерна проблема низкой адгезии к субстратам минеральной природы, которая решается различными способами, в том числе физической модификацией наполнителей низкотемпературной плазмой (НТП) [2]. Плазменная обработка представляет собой новый способ модификации поверхности материалов и изделий с применением электронно-ионно-плазменного метода, преимуществами которого является низкая стоимость и экологическая безопасность в сравнении с традиционной химической модификацией [3]. Кроме того, генерация плазмой активных частиц, вступающих в реакцию с молекулами примесей или основного материала на его поверхности, обеспечивает высокие гидрофильные свойства материала [4]. Целью исследования является оценка влияния времени и мощности обработки НТП углеродного микроволокна МУМВ-В (ТУ 2013-003-34675695-2022) на характер его взаимодействия с этиленпропилендиеновым каучуком СКЭПТ-40. В качестве источника плазмы использовалась вакуумная установка плазмохимической обработки поверхности MD-20ST при мощности разряда 100-500 Вт в течение 1-10 минут, рабочий газ — фильтрованный воздух. Обработка поверхности микроволокон НТП позволяет снизить величину межфазного натяжения системы «волокно — каучук» в среднем в 2 раза. При этом зависимость значений межфазного натяжения как от времени обработки, так и от мощности разряда носит экстремальный характер, и наиболее эффективным режимом обработки является: мощность 300 Вт, продолжительность воздействия 2 минуты.

Работа выполнена при финансировании Минобрнауки РФ в рамках государственного задания (шифр проекта FZUS-2021-0013), а также стипендии Президента РФ молодым учёным и аспирантам (СП-1507.2022.1).

Список литературы

- [1] Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кейбал Н.А. [и др.] // Каучук и резина. 2018. №5. С. 302-306.
- [2] Абзальдинов Х.С., Яруллин А.Ф., Касперович А.В. [и др.] // Вестник Технологического университета. 2022. Т.25. №11. С. 5-17.
- [3] Кетова Н.Ю., Сибгатуллин Л.Н. // Актуальные проблемы науки и техники. 2023. С. 65-69.
- [4] Ким К.К., Спичкин Г.Л., Чистов Е.К. [и др.] // Электротехника. 2017. №10. С. 37-41.

Синтез гомо- и сополимеров акрилонитрила, стирола в условияхARGET ATRP

Кузнецова Ю.А., Гуляева О.С., Жигулева А.В., Гришин И.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ivanovayuliya16@gmail.com

Разработка новых подходов к получению полимеров с заданной архитектурой и свойствами, востребованных в высокотехнологичных отраслях промышленности, является одним из наиболее важных задач в области химии высокомолекулярных соединений. Эффективным подходом к ее решению является проведение контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP).

В настоящей работе предложен новый подход к проведению ATRP, основанный на одновременном использовании в одном сосуде двух комплексов меди с разной активностью. Сочетание активного комплекса, обеспечивающего быструю генерацию активных частиц, с комплексом, способным быстро возвращать активные частицы в спящее состояние, способствует увеличению скорости полимеризации сохранению высокой степени контроля над процессом.

Предложенные системы на основе комплексов меди с трис(2-пиридилметил)амином, трис(2-аминоэтил)амином и N,N,N',N'',N'''-пентаметилдиэтилентриамином были успешно применены в полимеризации стирола, акрилонитрила и их сополимеризации, инициированной четыреххлористым углеродом или этилен-бис(2-бромизообутиратом). Показано, что в качестве восстановителей для проведения процесса в соответствии с концепцией AGET ATRP могут быть успешно применены соли органических кислот: винной, молочной, яблочной, салициловой.

Контролируемый характер полимеризации акрилонитрила, стирола и их сополимеризации в присутствии предложенных систем подтверждается линейным возрастанием молекулярной массы образцов в строгом соответствии с теоретически рассчитанными значениями. Образующиеся образцы характеризуются унимодальным молекулярно-массовым распределением с коэффициентом полидисперсности на уровне 1,5.

Высокая эффективность предложенных систем позволяет получать образцы полиакрилонитрила, полистирола и их сополимеров со среднечисленной молекулярной массой, превышающей 100 кДа за времена порядка 10 часов, что представляет интерес с точки зрения практического применения данных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00087).

Наночастицы на основе амфифильных производных поли-N-винилпирролидона с инкапсулированным куркумином с повышенной цитотоксичностью против клеток глиобластомы

Куковьякина Е.В.¹, Яголович А.В.², Кривощепов А.Ф.¹, Лусс А.Л.¹,
Кусков А.Н.¹

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

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

E-mail: kev0700@yandex.ru

Глиобластома — наиболее распространенная злокачественная опухоль головного мозга. Ранее было показано, что ряд соединений природного происхождения обладает цитотоксической активностью против клеток глиобластомы. К примеру, куркумин - природный полифенол, содержащийся в корневище куркумы - может останавливать клеточный цикл, ингибировать онкогены и вызывать апоптоз клеток глиобластомы. Однако, несмотря на противоопухолевую активность, применение куркумина в терапии затруднено из-за его низкой биодоступности в водных средах, быстрого метаболизма и выведения. Инкапсуляция куркумина в наночастицы может улучшить его биодоступность и фармакокинетические параметры, что расширит диапазон его применений против различных типов опухолей, в частности глиобластомы.

Мицеллярные наночастицы с инкапсулированным куркумином на основе амфифильного поли-N-винилпирролидона (ПВП), содержащего концевую октадецильную группу, были получены эмульсионным методом. Наночастицы имеют уникальную структуру: плотное гидрофобное ядро, образованное октадецильными фрагментами, в которое иммобилизован куркумин, и гидрофильную оболочку из ПВП, которая способствует растворению наночастиц в водных средах. Степень инкапсуляции куркумина в наночастицах составила 95%. Полученные наночастицы обладали сферической формой; их средний гидродинамический диаметр составил около 200 нм, ζ-потенциал в интервале от -4 до -5 мВ и индекс полидисперсности 0,1. Наночастицы были стабильны в водном растворе в течение 6 месяцев. Было показано пролонгированное высвобождение куркумина из полученных наночастиц в различных средах, имитирующих физиологические условия, что свидетельствует о повышении его биодоступности.

Наночастицы с инкапсулированным куркумином обладали повышенной цитотоксической активностью *in vitro* на опухолевых клеточных линиях глиобластомы человека T98G и U87 по сравнению со свободным куркумином и ПВП, а также были не токсичны для нормальных фибробластов линии 3T3. Таким образом, инкапсуляция куркумина в полимерные ПВП-наночастицы повышает его эффективность в отношении клеток глиобластомы без проявления токсичности на нормальных клетках. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №23-15-00468).

Регулирование свойств водорастворимых сополимеров акриловой кислоты

Куликова А.С.^{1,2}, Анисимова С.В.², Спиридонова Е.В.², Ширшин К.В.^{1,2}¹Дзержинский политехнический институт (филиал) НГТУ

им. Р.Е. Алексеева, Дзержинск, Россия

²ООО "Компания Хома", Дзержинск, Россия

E-mail:Angelka.q@mail.ru

Сополимеры на основе акриловой кислоты (АК) широко используются в различных областях промышленности. В технологиях отделки натуральной кожи требуются 25-30 %-ные водные растворы солей карбоксилированных полимеров с определенной вязкостью для эффективного действия в процессах химического дубления. Такая процедура придает изделию прочность и эластичность, а также оказывает влияние на последующее окрашивание.

В рамках проведенной работы изучен процесс радикальной сополимеризации АК с ее эфирами – метилакрилатом, этилакрилатом и бутилакрилатом (БА). Полимеризация мономеров проводилась в водном растворе с использованием порционной подачи мономеров. Реакцию проводили при температуре 40 °С в присутствии персульфата аммония (ПСА) и агента обрыва цепи – фосфината натрия (ФН). Соотношение мономеров изменяли в диапазоне АК:Эфир = 85-95:15-5. Сополимеры были выделены из водных растворов и охарактеризованы температурой стеклования методом дифференциально-сканирующей калориметрии.

Для всех изученных пар сомономеров была проведена оценка влияния концентрации инициатора и агента обрыва цепи на их молекулярную массу. В качестве примера на рис. приведено влияние этих двух факторов на удельную вязкость 1 %-ных растворов сополимеров АК-БА.

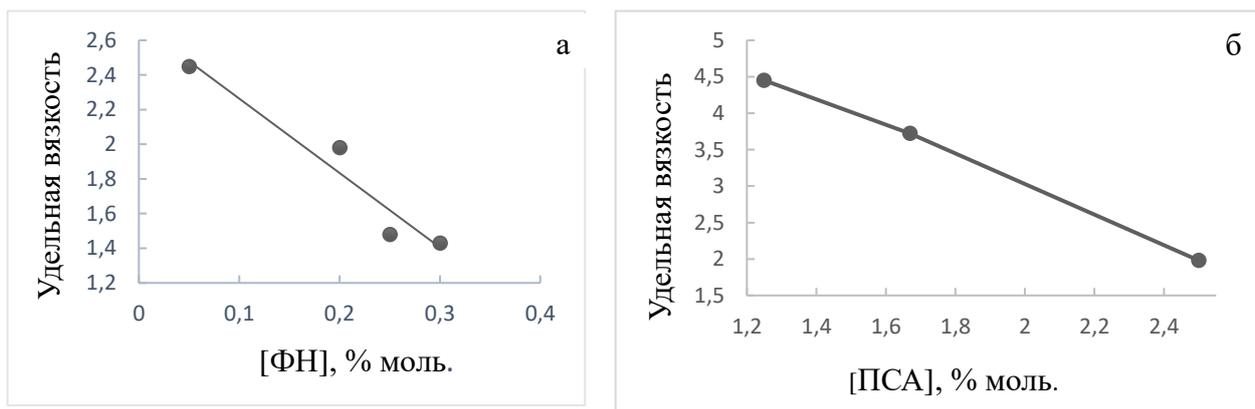


Рис.1. Влияние концентрации ФН (а) и ПСА (б) на удельную вязкость сополимера АК-БА ([АК]:[БА]=97:3).

Полученные в работе образцы с оптимальными составами и молекулярными массами в настоящее время проходит испытания в композициях для отделки кож.

Исследование клеевых эмульсий на основе природных соединений

Лихачева Е.И., Демьянцева Е.Ю., Смит Р.А.

Санкт-Петербургский Государственный Университет Промышленных Технологий и Дизайна, Высшая Школа Технологии и Энергетики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lisa.likhacheva@gmail.com

В качестве связующего вещества для изготовления изделий древесных пресс-масс используется множество видов клея. При его производстве чаще всего используют токсичные вещества такие, как фенол, изоцианат, формальдегид, которые при испарении загрязняют окружающую среду, а канцерогенность формальдегида снизила спрос на клеи для древесины на его основе[1]. Обеспокоенность вредным воздействием данных компонентов, толкнула промышленность на изыскание более экологичных аналогов на основе природных полимерных соединений, но при условии, что клей не потеряет свои исходные свойства и будет эффективен. Такими соединениями могли бы стать танины. Танины – это возобновляемый ресурс, который обладает дубильными и вяжущими свойствами, низкой стоимостью и возможностью химической модификации, они могут послужить достойной заменой в технологии изготовления клеев на биологической основе[2].

Целью исследования являлось определение возможности использования танинов и иных природных соединений при изготовлении полиуретанового клея с целью снижения его токсичности. В работе использовались порошок сульфатного лигнина и компонент «полиол» клеевой композиции. Предварительно были приготовлены растворы компонентов различных концентраций в диапазоне 15-30 % и смешаны при различных соотношениях. Выход у смеси полиол - сульфатный лигнин при соотношении 1:2 в 2 раза больше, чем у смеси при соотношении компонентов 1:1. Полученную массу в виде тонкого слоя выдерживали в термостате в диапазоне времени 2 часа - 2 суток при температуре 110-120°C. При смешении сульфатного лигнина с синтетическим «полиолом» при 100°C в течение 2 часов образуется продукт, обладающий хорошими адгезионными свойствами, но при этом водорастворим. Добавление отвердителя к данной композиции позволяет получить влагопрочный продукт с хорошими адгезионными свойствами.

Список литературы

- [1] В. Н. Edwards Polyurethane Structural Adhesives // Structural Adhesives . - 1986 . - С. 181–215.
- [2] Pritam V. Dhawale, S. K. Vineeth, Ravindra V. Gadhawe, Jabeen Fatima M. J., Mrudul Vijay Supekar, Vijay Kumar Thakur// Materials Advances. - 2022. - №8. - С. 3365-3388.

Сшитые гидрогели на основе гибридных сополимеров морского коллагена и акриловых мономеров

Лобанова К.С.¹, Левичева Е.А.²

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

²Приволжский исследовательский медицинский университет,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: kariandrs2101@yandex.ru

Важной задачей регенеративной медицины является создание биосовместимых материалов – тканеинженерных конструкций, одним из составляющих которого является носитель – скаффолд. Такие материалы способствуют пролиферации клеток, поэтому должны обладать биосовместимостью и низкой цитотоксичностью. Одна из форм скаффолда – упругий гидрогель, который позволяет получать тканевый эквивалент заданной формы, что становится возможным при наличии сшитой трехмерной структуры. Образование 3d-структуры происходит в процессе синтеза привитых сополимеров и их последующей модификации. Нами были получены образцы гелей на основе гибридных сополимеров морского коллагена и некоторых акриловых мономеров (метилметакрилата, изопропилакриламида, бутилакрилата) в присутствии алкилборана как инициатора привитой полимеризации. Ранее нами была предложена методика получения сшитых сополимеров [1] за счет участия алкилборана как передатчика цепи, в результате чего цепь синтетического полимера начинается на молекуле коллагена и обрывается на коллагене (схема 1).

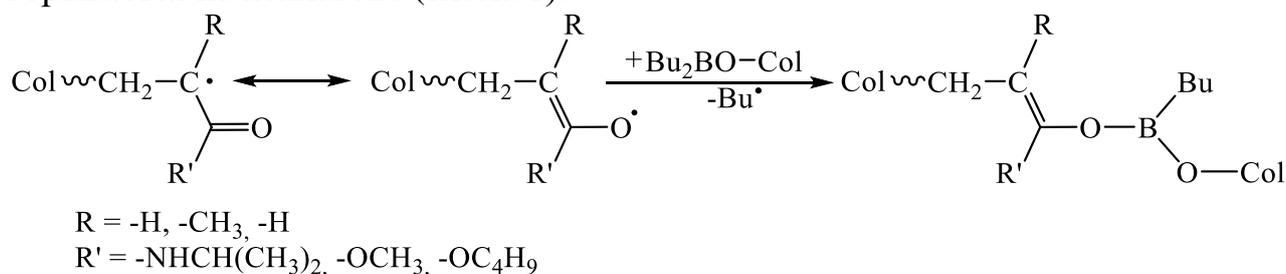


Схема 1 – образование сшитой структуры сополимеров

Сополимеры коллагена были дополнительно модифицированы сшивающими добавками. Для полученных гелей были исследованы состав, структура, влагопоглощение, агрегативная устойчивость. Оценку цитотоксичности проводили методом МТТ теста на кожных фибропластах человека.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «ПРИОРИТЕТ-2030».

Список литературы

[1] Kuznetsova Yu.L., Gushhina K.S., Sustaeва K.S., Mitin A.V., Egorikhina M.N., Chasova V.O., Semenycheva L.L. // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 3290.

Влияние соотношения размеров поликатиона и полианиона в составе поликомплексов на их биологическую активность

Локова А.Ю.¹, Панова И.Г.¹, Лойко Н.Г.², Николаев Ю.А.², Ярославов А.А.¹

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

²ФИЦ Биотехнологии РАН, факультет микробиологии, Москва, Россия

E-mail:nasta906@rambler.ru

Для борьбы с бактериальными инфекциями широко используются полиэлектролиты (ПЭ), несущие положительный заряд. Биоцидные поликатионы инактивируют бактерии, разрушая клеточные мембраны из-за электростатического взаимодействия с отрицательно заряженными микроорганизмами. В последнее время в качестве антимикробных препаратов все большее внимание привлекают катионные интерполиэлектролитные комплексы (кИПЭК), индивидуальные соединения, образующиеся при взаимодействии противоположно заряженных ПЭ в условиях мольного избытка нативного поликатиона. Однако, эффективность антимикробного действия ИПЭК, решительным образом зависящая от структуры макромолекул, изучена недостаточно. В работе исследованы особенности связывания кИПЭК на основе поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) со степенью полимеризации, $P_n = 2900$, и полиакрилата натрия с $P_n = 85$ и $P_n = 2660$ с модельными липидными везикулами, липосомами. Полученные данные сопоставлены с их активностью по отношению к грамотрицательным бактериям, *Pseudomonas aeruginosa* 4.8.1.

Показано, что положительно заряженные ИПЭК, сформированные короткоцепным полианионом, при взаимодействии с анионными липосомами диссоциируют на исходные составляющие, и с липосомами связывается свободный поликатион. кИПЭК, в состав которых входит длинноцепочечный полианион, связываются с липосомами как единой целое. Диссоциирующие кИПЭК на основе короткоцепного полианиона проявляют антимикробную активность, сравнимую с нативным поликатионом; стабильные ИПЭК на основе длинноцепочечного полианиона, с частично нейтрализованным зарядом, обладали меньшей антимикробной активностью. Эти результаты указывают на важную роль соотношения размеров цепочек полимеров, формирующих поликомплекс, при взаимодействии ИПЭК с биологическими мембранами, и влияния ИПЭК на функционирование клеток.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00124).

Разработка самовосстанавливающихся полиуретановых защитных покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами для продления срока службы стекло- и углепластиков

Локияева З.А.¹, Соболева Ю.А.¹, Сторожук И.П.^{1,2}, Малышева Г.В.¹

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: lokyaevazal@gmail.com

На сегодняшний день в связи с хорошими физико-химическими характеристиками и относительно не высокой стоимостью широкое распространение получили полимерные композиционные материалы. Однако данные материалы имеют ограниченный срок службы, что создает запрос на создание защитного покрытия, увеличивающего их рабочий ресурс [1]. В этих целях широко применяются полиуретаны, однако существующие на сегодняшний день покрытия не могут в полной мере перекрыть все входящие запросы. В данной работе представлены новые полиуретановые блок-сополимеры, обладающие способностью к самовосстановлению с соотношением жесткого и мягкого блоков 60:40 и 50:50 масс. % на основе политетраметиленоксида с молекулярной массой 1000 Да, аддуктов реакции Дильса-Альдера, содержащих динамические ковалентные связи, толуилендиизоцианата и 1,4-бутандиола (рис. 1). Полученные образцы обладали высокими значениями твердости по Шору (шкала D), повышенными термо- и химической стойкостью.

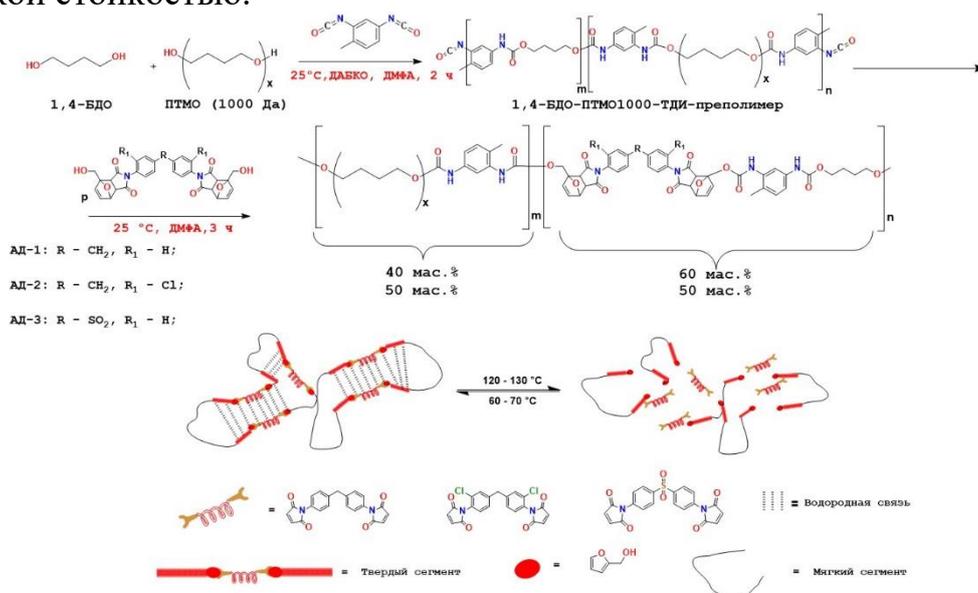


Рис. 1. Схема синтеза полученных самовосстанавливающихся полиуретанов.

Список литературы

[1] Kemona A., Piotrowska M. // Polymers. 2020. Vol. 12. P. 10047-10067.

Исследование реологических свойств формовочных растворов на основе целлюлозы в системе «N-метилморфолин-N-оксид – вода»

Лось Н.С.¹, Лукашов Н.И.¹, Сиротин И.С.¹

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

E-mail: los.n.s@mustr.ru

В настоящее время технология лиоцелл уникальный и экологически чистый процесс производства регенерированных целлюлозных волокон. Получение волокна основано на прямом растворении целлюлозы в системе «N-метилморфолин-N-оксид – вода», которая является нетоксичной и пригодной для переработки. Благодаря своим отличным свойствам, волокна лиоцелл успешно используются в текстильной промышленности и в качестве прекурсора для углеродных волокон [1].

Цель работы заключается в исследовании реологических свойств формовочных растворов целлюлозы для сравнения и определения наилучших соотношений исходных реагентов. Для проведения эксперимента были подготовлены формовочные растворы с различным содержанием целлюлозы и пропилгалатта (стабилизатор). В результате были установлены зависимости вязкоупругих свойств растворов от концентрации целлюлозы, что позволило выявить оптимальный состав формовочного раствора (рис. 1).



Рис. 1. График зависимости вязкоупругих свойств растворов от концентрации целлюлозы.

Вязкоупругие характеристики растворов (модуль накопления G' и модуль потерь G'') определяли методом осцилляционной реометрии.

Список литературы

[1] Frank E. et al. //Angewandte Chemie International Edition. 2014. Т. 53. №. 21. С. 5262-5298.

Исследование влияния давления и наличия инертной среды на процесс получения полидиметилсилана с использованием инертного неорганического носителя

Лыженков З.А., Матвеев В.С., Паращенко Н.М., Тупиков А.С.
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
 Москва, Россия
 E-mail: Lyzhenkov.zahar@yandex.ru

В настоящее время полидиметилсилан (ПДМС) вызывает повышенный интерес, поскольку находит применение в различных сферах, например, аэрокосмическая промышленность. Одним из наиболее широко применяемых методов для получения полидиметилсилана является реакция Вюрца, при которой натрий взаимодействует с диметилдихлорсиланом. Более безопасным подходом к производству ПДМС является предварительное нанесение расплавленного металлического натрия на водорастворимую неорганическую соль с последующей кристаллизацией.

Данная работа посвящена изучению влияния давления инерта в системе на степень конверсии дихлордиметилсилана.

В результате было найдено оптимальное давление в системе (6 атм), а также сделаны выводы о заполнении установки аргоном.

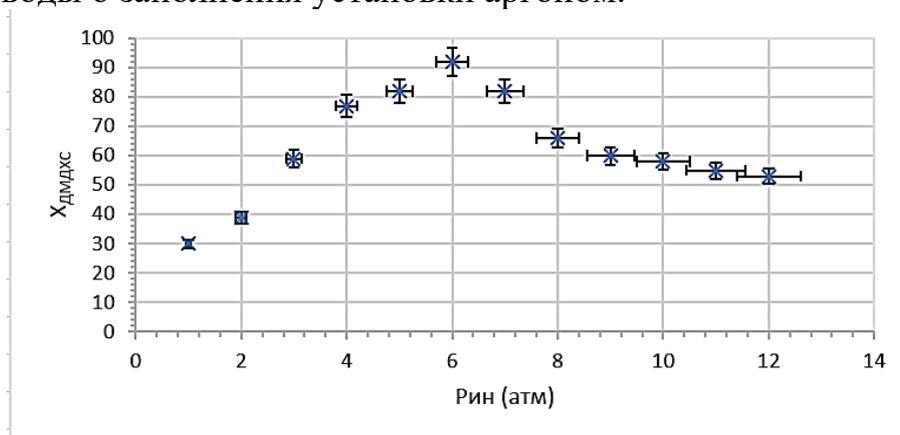


Рис. 1. Зависимость конверсии ДМДХС от давления аргона.

Список литературы

- [1] Семенов В. В., Черепенникова Н. Ф. способ получения полидиметилсилана. – 2006.

Синтез полистирола методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома

Малова В.В.¹, Гостев А.И.¹, Еремин А.В.², Сивцов Е.В.¹

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

²Институт высокомолекулярных соединений российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: malova.valeria.1@mail.ru

Синтез полимеров с заданным молекулярно-массовыми характеристиками: молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением (ММР), а также заданного состава и микроструктурой является одной из перспективных областей химии высокомолекулярных соединений. Одним из методов, справляющихся с данной задачей, является контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома – atomic transfer radical polymerization (ATRP) [1, 2]. Инициирование полимеризации, а также рост цепи осуществляется за счет обратимой передачи атома галогена от частиц, находящихся в неактивном состоянии, к комплексу металла (катализатору), что приводит к образованию радикалов и обратимому окислению металла в составе комплекса. Метод контролируемой радикальной полимеризации при котором активация комплекса (переход металла в низшую степень окисления) осуществляется агентом нерадикальной природы получил название activator generated by electron transfer atom transfer radical polymerization (AGET ATRP).

В данной работе исследован процесс полимеризации полистирола методом AGET ATRP. В качестве катализатора использовался впервые синтезированный комплекс $[\text{Cu}(\text{II})(2\text{-Py-dtz})_2](\text{TsO})_2$, стабильный при хранении, который активировался избытком восстановителя (для восстановления применялись – $\text{N}_2\text{H}_6(\text{TsO})_2$, аскорбиновая кислота). Инициирование процесса происходило путем отрыва от метил- α -бромизобутирата атома брома за счет окисления комплекса меди (I) и образования радикала метил изобутирата. Далее реализовывалась классическая схема полимеризации с переносом атома.

Методом AGET ATRP были получены образцы полистирола при различных мольных соотношениях реагентов, а также при различной температуре реакции. Молекулярно-массовые характеристики образцов изучены методом гель-проникающей хроматографии. Показано, что в данных условиях схема AGET ATRP реализуется. Исследовано влияние таких факторов, как мольное соотношение компонентов и температура, на молекулярно-массовые характеристики образцов и эффективность инициирования, которая оценивалась как доля вступившего в реакцию метил- α -бромизобутирата.

Список литературы

- [1] Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. // Успехи химии. 2021. Т. 90. №2. С. 231–264.
[2] Matyjaszewski K., Xia J. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 2921-2990.

**Биосовместимые композиции на основе сополимера
хитозана и поли-L-лактида**

Мальцева Е.А.¹, Леднев И.Р., Смирнова Л.А.

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

E-mail: katrinqwerty2002@gmail.com

Актуальность темы исследования связана с необходимостью создания полимерных материалов биомедицинского назначения и пригодных для использования в качестве матриксов для регенеративной медицины.

Известно значительное количество работ, посвященных материалам на основе полилактида и хитозана. Данные полимеры признаны перспективными кандидатами для создания биodeградируемых материалов, удачно сочетающих свойства синтетического и природного компонентов. Базовая идея заключается в том, что полилактид удобен с технологической точки зрения, поскольку материалы на его основе имеют высокие механические характеристики и являются термопластичными, но высокая гидрофобность и низкая клеточная адгезия ограничивают применение для решения ряда медицинских задач, что может решить введение хитозана при комбинировании в одном материале.

В настоящее время разработаны методы синтеза сополимеров хитозана с полилактидом либо с использованием каталитических систем, преимущественно, на основе соединений олова, либо по реакциям механохимической активации в экструдере. Оба метода позволяют осуществить сополимеризацию лишь на поверхности хитозана, поскольку реакция проходит гетерофазно, на поверхности его частиц.

Нами была проведена сополимеризация в объеме с использованием ультразвукового воздействия. Для совмещения хитозана с полилактидом их растворяли в диметилсульфоксиде и хлороформе соответственно, после чего смешивали оба раствора и подвергали ультразвуковой обработке растворов смесей гомополимеров в течение 30 мин при $T = 25^{\circ}\text{C}$. Из приготовленного раствора получали пленки методом полива на тефлоновую подложку и сушили до постоянной массы при $T = 65^{\circ}\text{C}$. Полученные пленки исследовали на механические, структурные, теплофизические и биологические свойства.

Исследование влияния соотношения реагентов и температуры на процесс получения полидиметилсилана с использованием инертного неорганического носителя

Матвеев В.С., Лыженков З.А., Парашенко Н.М., Тупиков А.С.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
E-mail: vip.voffka@gmail.com

В настоящее время полидиметилсилан (ПДМС) привлекает особый интерес, так как находит применение в различных областях, таких как носовые обтекатели ракет и камеры сгорания ракетных двигателей. Самым широко известным методом получения полидиметилсилана является реакция Вюрца, в ходе которой натрий взаимодействует с диметилдихлорсиланом в присутствии органического растворителя (например, толуола или ксилола) при температуре 90-200 °С [1]. Однако этот метод сопряжен с повышенным риском возгорания из-за использования мелкодисперсного натрия, распределённого в среде легковоспламеняющегося растворителя.

Одним из альтернативных пожаробезопасных методов производства ПДМС является предварительное нанесение расплавленного металлического натрия на водорастворимую неорганическую соль с последующей его кристаллизацией [2]. Однако данная технология подвержена воздействию различных факторов и требует дополнительного изучения.

Данная работа посвящена изучению влияния соотношения металлического натрия к мономеру — диметилдихлорсилану, а также температуры процесса.

В результате было найдено оптимальное соотношение реагентов, которое составило двухкратный избыток металлического натрия и оптимальная температура, которая составила 70 °С. Найденные значения обеспечивают высокую конверсию натрия и выход целевого продукта — полидиметилсилана, что подтверждено графическими зависимостями степени конверсии диметидихлорсилана от соотношения реагентов и температуры, соответственно.

Список литературы

- [1] Семенов В. В. //Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – №. 4. – С. 335-361.
[2] Семенов В. В., Черепенникова Н. Ф. способ получения полидиметилсилана. – 2006.

Исследования полимерных пленок методом БИК-спектроскопии

Медведева А.С., Матис М.Е., Агеева Т.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
Россия

E-mail: mega2010@mail.ru

Создание функциональных материалов является приоритетным направлением в современной химии. Для исследования подобных материалов применяются разнообразные методы, в том числе, спектральные.

Целью предложенной работы было исследование полимерных пленок, полученных методом сухого формования из диацетата целлюлозы (ДАЦ), поливинилхлорида (ПВХ), полиметилметакрилата (ПММА), методом электронной спектроскопии в ближней ИК-области (БИК-спектроскопии). Электронные спектры поглощения (ЭСП) указанных выше пленок в интервале длин волн от 300 до 3100 нм были получены на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus и представлены на рисунке.

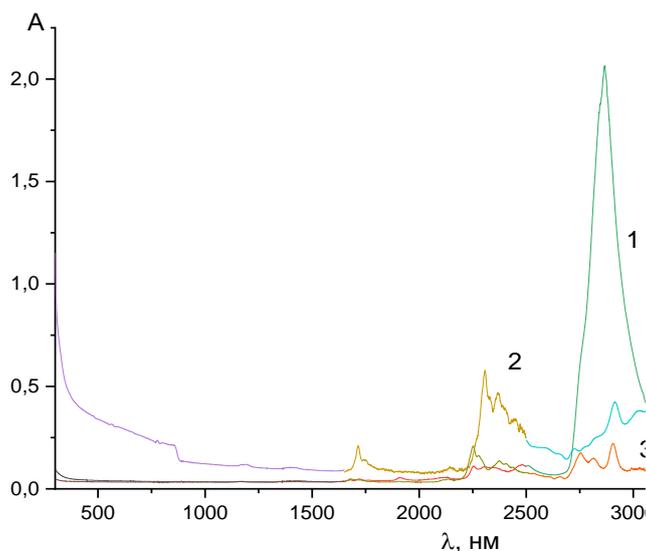


Рис. 1. ЭСП пленок ДАЦ (1), ПВХ (2), ПММА (3)

Из рисунка следует, что в видимой области спектра у данных полимерных пленок поглощение отсутствует, однако, в БИК-области в зависимости от природы полимера в спектре появляются характерные пики поглощения.

Таким образом, метод БИК-спектроскопии может применяться для изучения полимерных материалов, например, для качественного анализа полимерных пленок.

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

Углеродные квантовые точки на основе природных полисахаридов как новый материал для диагностической биовизуализации

Миргалеев Г.М., Шилова С.В., Барабанов В.П.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

E-mail: kombat9713@mail.ru

Диагностическая биовизуализация на основе флуоресценции, в последние годы привлекает большое внимание ученых. Успехи в данном направлении достигнуты благодаря разработке высокопроизводительных флуоресцентных зондов. Одним из таких перспективных зондов являются углеродные «квантовые» точки или углеродные точки (УКТ, С-точки или C-Dots). Они выделяются такими важными свойствами как биосовместимость, низкая токсичность, высокая фотолюминесценция, химическая стабильность, возможность функционализации поверхности и гидрофильность.

В качестве прекурсоров УКТ в данной работе использовали полисахариды – аминополисахарид хитозан (ММ 38700, степень деацетилирования 80% (ЗАО «Биопрогресс»)) и к-каррагинан («Molecularmeal»), содержащий сульфатные группы. Сочетание люминесцентных и биоактивных свойств УКТ на основе природных полисахаридов делает их перспективными материалами для создания мультифункциональных диагностических и терапевтических носителей.

Синтез УКТ проводили методами микроволновой и гидротермальной обработки растворов хитозана и полиэлектролитного комплекса хитозан–каррагинан при различных температурах и времени обработки.

Показано, что на образование С-точек влияет способ их получения, соотношение и концентрации исходных компонентов. Методом динамического светорассеяния подтверждено образование наноструктур с диапазоном размеров от 3 до 158 нм. Определены оптические и люминесцентные характеристики синтезированных углеродных структур. Водные суспензии с УКТ демонстрируют поглощение в ультрафиолетовой области, но в видимой области спектра системы являются прозрачными. После функционализации углеродных структур на основе хитозана каррагинаном наблюдается рост интенсивности поглощения и смещение максимума поглощения в длинноволновую область. На спектрах люминесценции растворов исследуемых УКТ (длина волны возбуждения 340 нм) обнаружен максимум пика люминесценции при 420 нм. Наибольшей интенсивностью люминесценции характеризуются углеродные точки, синтезированные гидротермальным методом на основе чистого хитозана. В присутствии каррагинана наблюдается тушение люминесценции. Обнаружено, что УКТ на основе хитозана проявляют зависимость от длины волны возбуждения люминесценцию с максимальным возбуждением и эмиссией при 340 и 415 нм, соответственно. Найдены значения квантового выхода УКТ, указывающие на наличие у них фотоактивных свойств.

Плёночные материалы на основе сополимеров крахмала и гидроксиэтилметакрилата

Монина А.П., Крювченкова М.С., Апрятина К.В., Смирнова Л.А.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: mon.alina99@mail.ru

Ежегодно во всем мире производится более 1 трлн пластиковых пакетов, при этом, ежеминутно потребляется более миллиона. Ощутимым последствием этого становится увеличение объема полимерных отходов. Подавляющее большинство синтетических полимеров получают из нефтяного сырья, их присутствие в окружающей среде вызывает серьезные экологические проблемы. Полимеры на натуральной основе обладают свойствами биоразлагаемости и биосовместимости, что делает их практически незаменимой альтернативой синтетическим продуктам. Крахмал представляет собой биополимер из группы полисахаридов, характеризующийся такими преимуществами, как доступность, дешевизна и биоразлагаемость. На сегодняшний день, крахмал считается перспективным полимером для разработки экологичного упаковочного материала. Цель работы - получение пленочных материалов на основе сополимеров крахмала с гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА) и изучение их свойств. Пленкообразующая способность была придана крахмалу путем привитой полимеризации на него ГЭМА в следующих условиях: pH среды 7, t = 4 ч, T=70-80°C, инициатор – (NH₄)₂S₂O₈. Были проведены синтезы при соотношениях крахмал:ГЭМА 1:1, 1:2 и 2:1 по массе. Наилучшими параметрами характеризовался синтез с соотношением 1 часть крахмала и 2 части ГЭМА: конверсия мономера 80%, степень и эффективность прививки 150 и 94,5 %, соответственно. Пленочные материалы из крахмал:ГЭМА (1:2) были получены методом полива гомогенного раствора сополимера в ДМСО на тефлоновую подложку. Образцы сушили под вакуумом при 60-70°C. Пленочные материалы из чистого сополимера характеризуются прочностью 15,5 МПа и удлинением 13,7%. Добавление глицерина в качестве пластификатора (по массе крахмала) влияет на физико-механические свойства материалов следующим образом: чем выше содержание глицерина, тем выше эластичность пленок и ниже их прочность (табл. 1).

Таблица 1. Физико-механические характеристики материала.

Ω _{пласт.} , %	σ _{max} , МПа	ε _{max} , %
0	15,5	13,7
15	8,7	37,0
30	2,3	108,7

Ожидается, что пленочный материал на основе привитого сополимера крахмал:ГЭМА будет обладать высокой степенью биodeградации > 90%.

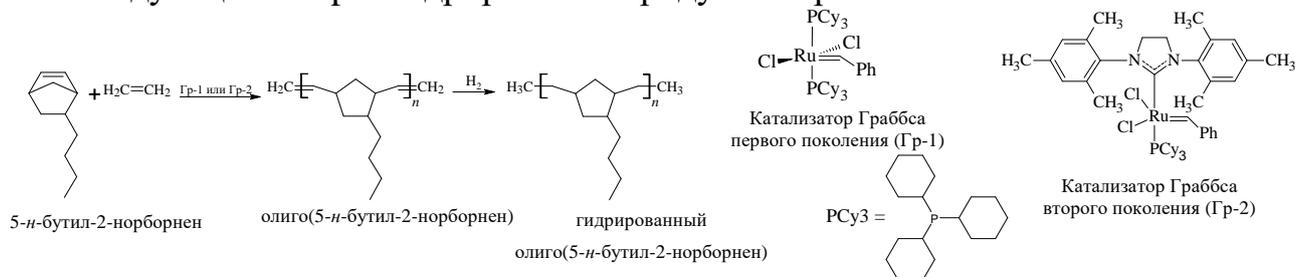
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-73-10079.

Тандем-синтез: кросс-метатезис между 5-н-бутил-2-норборненом и этиленом под действием катализатора Граббса первого и второго поколения – one-pot гидрирование полученных олигомеров

Наземутдинова В.Р., Ильин С.О., Садовников К.С., Возняк А.И., Моронцев А.А., Бермешев М.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
E-mail: nazemutdinova@ips.ac.ru

Одним из применений разветвленных олигомеров α -олефинов (**I**) является их использование в качестве синтетических масел [1]. Большое число разветвлений и большая длина бокового заместителя в **I** положительно сказывается на эксплуатационных свойствах масел, полученных на основе **I**. Синтез **I** может быть осложнен высокой температурой реакции или требованием к чистоте исходного алкена. Метатезисные алкил-замещенные олигонорборнены (**II**) являются аналогом **I**. Место замещения в цикле **II** – это место ветвления **I**. Простота синтеза исходного алкил-замещенного норборнена, его метатезисной полимеризации под действием толерантных к функциональным группам, кислороду и влаге воздуха Ru-карбеновых комплексах, а также последующее one pot гидрирование открывает возможности получения фундаментальных закономерностей между строением и свойствами **II**. Целью данной работы является синтез олигомеров (димеров, тримеров, тетрамеров и пентамеров) 5-н-бутил-2-норборнена под действием катализатора Граббса первого и второго поколения в присутствии этилена, выступающего в роли агента передачи цепи, и последующее one pot гидрирование продуктов кросс-метатезиса.



В результате проведенного исследования впервые был получен **II**. Подобраны условия one pot гидрирования двойных связей его основной цепи. С помощью препаративной хроматографии были выделены ненасыщенные и насыщенные димеры, тримеры, тетрамеры и пентамеры. Структура соединений подтверждена ¹H, ¹³C, ¹H-¹³C HSQC ЯМР, и ИК-спектроскопией. Изучены реологические и термические свойства данных олигомеров. Установлена связь между степенью полимеризации **II** и его свойствами

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00126).

Список литературы

[1] I. E. Nifant'ev et al. // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 549, P. 40-50.

Инкапсуляция лекарственного препарата на основе соединения меди в полимерные матриксы для трансдермальной доставки

Наумова А.Д., Власова К.Ю., Клячко Н.Л.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail: naumovaaaalena@gmail.com

С каждым годом возрастает частота заболеваний меланомой. Эта форма рака кожи вызывает самую высокую смертность, что связано с ее быстрым распространением в дерме и часто возникающими метастазами. Поэтому важной задачей является своевременная диагностика и правильно подобранная терапия на ранних стадиях заболевания. Кроме того, ослабление иммунитета при онкологических заболеваниях часто способствует параллельному развитию бактериальных инфекций, также требующих незамедлительного лечения. Таким образом, необходима разработка препаратов для совместной терапии и способов их направленной доставки в пораженную область. Одним из перспективных способов доставки препарата для лечения меланомы является создание полимерных матриксов, загруженных соединением, обладающим как противораковыми, так и антибактериальными свойствами.

В данной работе в качестве такого препарата было использовано комплексное соединение меди на основе 2-алкилтиоимидазолон (Cu₂Im), цитотоксичность которого достигается за счет генерации активных форм кислорода. Препарат внедрили в полимерные матриксы на основе полилактида (PLA) и поликапролактона (PCL). Полимерные волокна получали путем приготовления суспензии – смеси полимера и препарата – и ее распыления с помощью электроспиннинга. По данным сканирующей электронной микроскопии матриксы представляют собой сетки из нитей толщиной не более 500 нм, а рентгеноспектральный микроанализ подтвердил равномерное распределение меди в нитях матрикса. Кроме того, было проведено исследование высвобождения препарата в течение 24 часов. Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии и хроматографии указывают на большую степень высвобождения меди в случае матриксов на основе PCL, что объясняется меньшей гидрофобностью полимера по сравнению с PLA. При этом отношение высвобожденного Cu₂Im к общему количеству меди также выше в случае PCL. Цитотоксичность матриксов оценивали на клетках линии мышины меланомы B16, при этом она оказалась одинакова в обоих случаях. Отсутствие расхождения указывает на разные механизмы возникновения токсичности: действие Cu₂Im в случае PCL и свободных ионов меди в случае PLA.

Таким образом, полимерные матриксы, загруженные Cu₂Im, могут найти применение для трансдермальной доставки препарата при терапии меланомы. Однако полученные матриксы требуют дополнительного исследования антибактериальных свойств, а также варьирования состава полимеров для достижения оптимальной скорости высвобождения.

Синтез и свойства сополимеров полисилоксана с мочевиными фрагментами для 3d-печати

Оленич Е.А.^{1,2}, Городов В.В.², Костров С.А.^{2,5}, Миленин С.А.^{2,3},
Музафаров А.М.^{2,4}, Крамаренко Е.Ю.^{2,4,5}

¹Московский физико-технический институт, Москва, Россия

² Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова,
Москва, Россия

³ Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого,
Тула, Россия

⁴ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: ekaterina.olenich@ispm.ru

Сегодня 3D-печать полимерами является быстро развивающейся областью, которая охватывает различные аспекты полимерной науки. Наиболее распространенными материалами являются АБС, ПЭТГ, ПЛА, нейлон, термополиуретан и т.д. Однако для решения нестандартных задач, например создания мягких роботов методом 3D-печати, такие материалы оказываются не подходящими, и поэтому сейчас активно идет разработка новых подходов, которые включают в себя как и синтез новых соединений, так и поиск новых способов печати.

Цель работы - синтез сополимеров олигоорганосилоксана с мочевиными фрагментами и наполнение их частицами карбонильного железа для создания магниточувствительного композита. Такие сополимеры обладают преимуществами как силоксановой цепи, т.е. достаточной мягкостью и гибкостью для того, чтобы полимерный материал мог подвергаться управляющему воздействию, так и преимуществами TPU материалов, т.е. необходимой прочностью и термопластичностью.

Нами был синтезирован ряд сополимеров с различными мочевиными фрагментами по схеме, представленной ниже (рис. 1), материалы были наполнены частицами карбонильного железа и исследованы их вязкоупругие свойства в зависимости от величины магнитного поля.

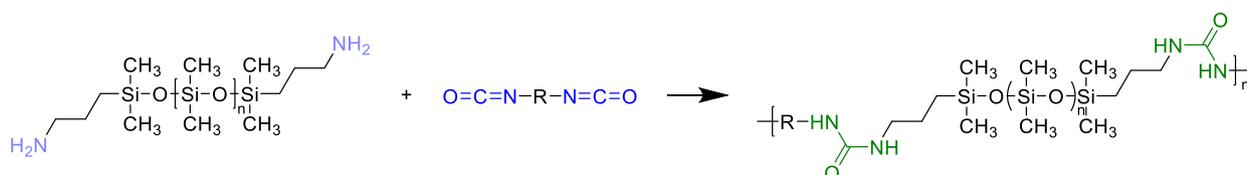


Рис. 1. схема получения TPU силоксанов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект № 23-43-00057.

Свойства сополимеров мономерных производных бетулина

Орехов Д.В., Бедняков В.А.

Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: mitriy07@mail.ru

Бетулин – природный тритерпеноид, проявляющий противораковую, противовирусную, гепатопротекторную и другие виды активности. Основной проблемой, ограничивающей его потенциальное фармацевтическое применение, является плохая растворимость в воде. Бетулин может быть использован в качестве интересного строительного блока для получения водорастворимых амфифильных сополимеров с высокой биологической активностью и низкой токсичностью. В качестве исходных мономеров для получения полимеров были выбраны метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилат и оксиэтилированный метакрилат бетулина со степенью оксиэтилирования $n = 0; 7,3; 15,4$ и 31. На рисунке 1 представлена структурная формула синтезированных сополимеров.

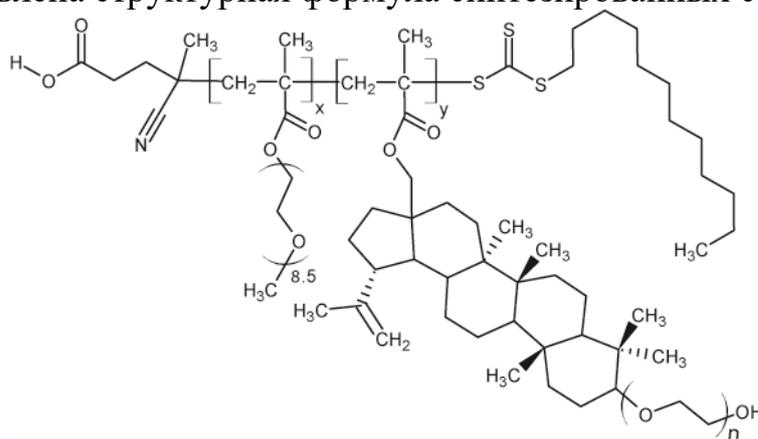


Рис.1. Структурная формула сополимеров

Полученные амфифильные сополимеры охарактеризованы с помощью современных физико-химических методов, выполнено комплексное исследование их свойств в водных растворах и органических растворителях. Методом турбидиметрии определены температуры фазового перехода полимеров. Методом флуоресцентной спектроскопии исследованы процессы самоорганизации полимеров при варьировании их концентрации, установлены критические концентрации мицеллообразования. Методами динамического и статического рассеяния света определены гидродинамические размеры молекул, молекулярные массы и степень агрегации полимеров в воде и органическом растворителе. Определено влияние состава и структуры полимеров на емкость их мицелл в водных растворах по отношению к гидрофобным низкомолекулярным веществам. Показано, что на профиль кинетики выделения модельных соединений из мицелл влияет степень агрегации полимера.

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

Синтез плёнок на основе сополимеров бутилакрилата и коллагена в присутствии ДАК для регенеративной медицины

Остросаблин А.Н., Часова В.Н.

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

E-mail: ostrosablin.a@yandex.ru

Биодеградируемые и биосовместимые материалы медицинского назначения занимают особое место в исследованиях последних лет. Спектр их использования включает материалы для закрытия раневых и ожоговых поверхностей, поглощающие изделия одноразового пользования, скаффолды для клеточных технологий. Для указанных целей чаще всего используют материалы на основе природных полимеров: белков и полисахаридов, или синтетических биосовместимых полимеров. В настоящее время предпочтение имеют разработки биодеградируемых и биосовместимых композитных структурированных материалов на основе природных полимеров, среди которых лидирующие позиции занимает коллаген, или его денатурированный аналог – желатин.

Однако нативный коллаген имеет фибриллярную, а не трёхмерную структуру, и из-за белковой природы представляет собой быстро биоразлагаемый материал. Данные недостатки возможно устранить введением синтетических звеньев в макромолекулу коллагена, что позволяет получить новые материалы с улучшенными свойствами. Одними из перспективных материалов для регенеративной медицины являются плёночные покрытия на основе графт-сополимеров.

В данной работе получены данные о характеристиках плёнок графт-сополимеров бутилакрилата (БА) с тресковым коллагеном (ТК), синтезированных в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК).

Для синтеза привитых сополимеров готовили эмульсию смешиванием дисперсии ТК с БА и метакриловой кислотой, инициатора. Дисперсию барботировали аргоном при активном перемешивании, затем нагревали её до 50 °С. Синтез проводили в течение 5 часов в атмосфере аргона. При нейтрализации полученной дисперсии графт-сополимера образовался гидрогель, который отделяли от водной фазы и добавляли пластифицирующие добавки. После испарения воды в среде инертного газа образовалась плёнка графт-сополимера.

Пленки сополимера исследовали по параметрам: пористость, размеры пор, влагопоглощение, содержание коллагена. Перечисленные характеристики важны при эксплуатации пленок на основе природных полимеров.

Показано, что плёнки имеют высокую пористость и высокое влагопоглощение, содержание коллагена составляет не более 50% процентов. Размеры пор составляют 5-20 нм.

Синтез и оценка нового полимерного покрытия на основе глицидиловых эфиров акриловой кислоты

Курасова Н.В., Петрова Ю.А., Евдокимов А.Н., Липин В.А.

Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: yulia.petrova1997@yandex.ru

Коррозионные и биологические загрязнения снижают эксплуатационные характеристики металлических материалов. Эти две существенные проблемы, ограничивающие использование металлических материалов в целом ряде эксплуатационных сред. Высокая влажность и высокая температура окружающей среды требуют, чтобы покрытие имело хорошие барьерные свойства [1,2]. Создание новых типов покрытий на основе полиакриловой кислоты и эпихлоргидрина с функциональными карбоксильными и эфирными группами улучшает основные эксплуатационные характеристики покрытий и служит базой для дальнейшей целенаправленной модификации синтезируемых полимеров.

Целью данной работы является получение эфиров на основе (поли)глицидилакрилатов и гидроксилсодержащих соединений. Полимеры синтезировали путем смешения акриловой кислоты с эпихлоргидрином в присутствии хлорида тетраметиламмония с последующей обработкой карбонатом калия в ацетонитриле. Глицидиловый эфир акриловой кислоты был использован в синтезе эфиров на основе крахмала, поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы. Процесс полимеризации проводили в среде тетрагидрофурана в присутствии азобисизобутиронитрила. Промежуточные и конечные продукты анализировали методом ИК-спектроскопии: в спектре глицидилакрилата присутствуют полосы поглощения, характерные для акрилового фрагмента (1640 см^{-1} , 1720 см^{-1}), а также оксиранового цикла (845 см^{-1} , 905 см^{-1}); в спектрах полиглицидилакрилата и полиэфиров на основе полиглицидилакрилата и полисахаридов отсутствуют сигналы $\text{C}=\text{C}$ -связи, а в спектрах эфиров полисахаридов имеются полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ -групп, доказывающие присоединение углеводов к глицидилакрилату. Полученные полимеры обладают устойчивостью к действию pH и различным растворителям, таким как вода, бензол, ацетон, этилацетат, гептан, изопропиловый спирт, ДМФА и ДМСО, поэтому могут быть использованы в качестве материалов для покрытий специального назначения.

Список литературы

- [1] Kamburova K., Boshkova N., Boshkov N., Radeva T. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. V. 609. P. 125741.
[2] Yaseen W. K., Marpu S. B., Golden, T. D., Omary M. A. // *Surface and Coatings*. 2020. V. 404. P. 126444.

Новые удлинители цепи для самовосстанавливающихся полиуретанов

Пономарева П.Ф., Платонова Е.О., Солодилов В.И.

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
РАН, Москва, Россия

E-mail: ponomareva.p.f@gmail.com

Реакция Дильса-Альдера (ДА) – термически инициируемое [4+2] циклоприсоединение с участием диена и диенофила – полезный инструмент для создания стимул-чувствительных и самовосстанавливающихся материалов. Самовосстановление по реакции ДА обладает рядом существенных преимуществ, а именно: процесс залечивания достаточно легко запускается путём нагрева либо повреждённой области, либо всего образца; образующиеся связи – прочные, ковалентные, и, кроме того, ширину температурного интервала для залечивания можно регулировать, варьируя заместители в фурановом цикле.

В данной работе представлен синтетический метод получения новых удлинителей цепи из глицидиловых эфиров и аминов с различным содержанием фурановых групп (моно-, ди- и три-фурановые диолы). На основе синтезированных диолов были получены фурансодержащие преполимеры, из которых с помощью реакции ДА были получены полиуретаны (ПУ) со свойством самовосстановления (рис.1). Проведены исследования свойств синтезированных ПУ и оценка влияния концентрации фурановых групп на эффективность самозалечивания и физико-механические свойства.

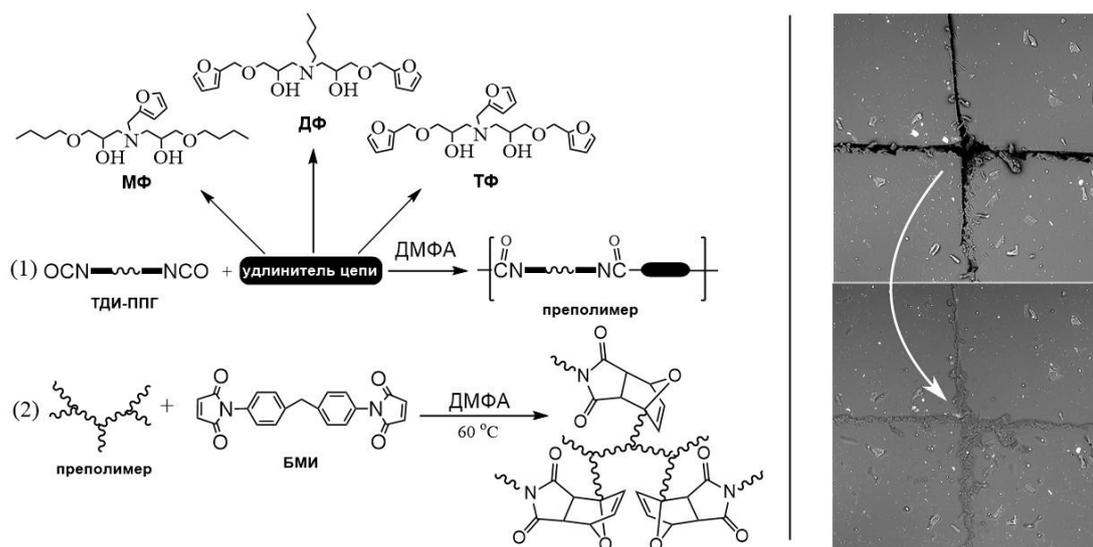


Рис.1. Схема синтеза самовосстанавливающихся полиуретанов и микрофотографии поверхности до и после самозалечивания

Синтез и биоцидные свойства новых сополимеров природных сополимеров с акрилатами

Продаевич В.В., Семенычева Л.Л., Смирнова О.Н.

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

E-mail: prodaevitchnika@yandex.ru

Гели - это нежидкие коллоидные сети или полимерные сети, которые распространяются по всему объему жидкости. Сшивание внутри жидкости приводит к образованию гелевой структуры благодаря сочетанию водородных связей, образованию спиралей и комплексообразованию в точках соединения сети [1]. В последнее время в составе гидрогелей все чаще используют коллаген, который как компонент внеклеточного матрикса обладает высокой биосовместимостью и не вызывает аллергических реакций. Для увеличения антимикробной активности в гидрогели вносят различные антибиотики и антисептики, коллоидные частицы серебра или церия.

В данной работе природные полимеры пектин-коллаген, модифицированные синтетическими добавками (акрилаты, ПЭГ) были исследованы на бактерицидную устойчивость и грибостойкость. Соплимеры были получены в условиях фотокатализа в присутствии сложного оксида $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$, как катализатора, остатки которого в полимере в количестве менее $5 \times 10^{-3}\%$ выполняют роль бактерицидной добавки. Бактерицидную активность определяли по ГОСТ Р 56990-2016, испытания на грибостойкость проводились по ГОСТ 9.049-9. Все полимерные пленки проявили бактерицидные свойства. Кроме того, испытуемые образцы, как подвергшиеся действию света, так и выдерживаемые в условиях темноты грибостойки (Таблица 1).

Таблица 1. Бактерицидная активность и грибостойкость полимерных пленок с введенным в их состав фотокатализатором $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$

Образец	Устойчивость к поражению тест-культурами микромицетами	Зона ингибирования бактерий вокруг образца, D мм
Пектин-коллаген-БА	0	26 - сильнобактерициден
Пектин-коллаген-ММА	0	30 - сильнобактерициден
Пектин-коллаген-ПЭГ	0	20 - сильнобактерициден
Пектин-коллаген	0	14 - бактерициден

Список литературы

[1] Bagal-Kestwal D.R., Pan M.H., et al. // Bio Monomers for Green Polymeric Composite Materials. 2019. V. 1. P. 117-140.

Разработка мультифункциональных наночастиц для адресной доставки противораковых агентов

Пучкова Ю.А.^{1,2}, Седуш Н.Г.^{1,2}, Шуватова В.Г.², Чвалун С.Н.^{1,2}

¹*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
РАН, Москва, Россия*

²*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
E-mail: puchkova.yuliia@gmail.com*

Актуальной задачей в области наномедицины является создание мультифункциональных полимерных частиц, обладающих высокой специфичностью, чувствительностью и избирательностью, для диагностики и терапии онкологических заболеваний. Включение в состав биоразлагаемых полимерных частиц специфического лиганда и флуоресцентного зонда, а также инкапсулирование противоракового препарата, способствует распознаванию и визуализации опухолевых клеток и повышает селективность действия препарата. Для получения таких частиц широко исследуются амфифильные блок-сополимеры поли(лактид-блок-полиэтиленгликоль) (PEG-*b*-PLA), способные к самоорганизации в наноразмерные частицы со структурой «ядро-оболочка» [1]. Среди различных методик модификации частиц активными молекулами наиболее эффективным является получение конъюгатов с макромолекулами носителя. Однако ковалентное присоединение вносит существенные изменения в методику синтеза таких соединений, а также может оказывать влияние на их самоорганизацию в водной среде. Для получения и исследования мультифункциональных частиц в работе были синтезированы конъюгаты PEG₁₁₃-*b*-PLA_n с фолиевой кислотой и флуоресцентными красителями цианином Cy5.5 и флуоресцеин изотиоцианатом (FITC). Структура промежуточных соединений и финальных конъюгатов подтверждена методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Водные суспензии векторизированных и флуоресцентно-меченых частиц, содержащих противораковый препарат, получали методом наноосаждения. Проведено сравнение физико-химических характеристик, цитотоксической активности и эффективности накопления клетками мультифункциональных частиц на их основе с модифицированными аналогами. Показано, что наночастицы имеют сферическую форму и средний диаметр 25-30 нм, дзета-потенциал -10 мВ, а содержание препарата составляет 4 вес. %. Накопление векторизованных наночастиц опухолевыми клетками линии HeLa было в 3 раза больше по сравнению с наночастицами без модификации. Методом лазерной сканирующей конфокальной микроскопии исследовано внутриклеточное распределение и накопление клетками флуоресцентно-меченых наночастиц. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (госзадание FFSM-2022-0003).

Список литературы

[1] Kadina Y.A. et al. // *Molecules*. 2021. Vol. 26, № 3. P. 602.

Гель-полимерный электролит на основе полиглицидилметакрилата

Ревенков А.Р., Климов В.В.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

E-mail: Ar-rev1@mail.ru

В настоящее время наблюдается активный рост потребления литий-ионных аккумуляторов. Однако, такие устройства могут быть небезопасными из-за особенностей конструкции аккумулятора, которая включает в себя пропитку сепаратора жидким электролитом. Это может привести к росту дендритов — кристаллообразных - недиссоциирующих комплексов лития, способных повредить целостность батареи. Для решения этой проблемы можно использовать твердые полимерные электролиты (ТПЭ), однако они обладают низкой ионной проводимостью, около 10^{-7} - 10^{-5} См*см⁻¹, по сравнению с традиционными «жидкими» электролитами, характеризующиеся ионной проводимостью 10^{-2} См*см⁻¹. Компромиссным вариантом в данном случае является использование гель-полимерных электролитов – систем, содержащих небольшое количество пластификатора, способного увеличить показатели проводимости [1].

Целью данной работы является получение гель-полимерного электролита (ТПЭ) с высокими показателями ионной проводимости при небольшом содержании пластификатора (до 20 масс. %). В качестве основы для полимерной матрицы был выбран полиглицидилметакрилат (ПГМА), так как он обладает свойствами, необходимыми для ТПЭ: имеет эпоксидные функциональные группы, способные сольватировать соли лития и координировать ионы при циклах заряда и разряда батареи, имеет низкую температуру стеклования (61 °С) и высокую степень аморфности. В качестве сшивающего агента использовали 1,6-диамингексан, соли - гексафторофосфат лития LiPF₆, пластификатора – диметилформамид (ДМФА). Композиции, содержащие 10 масс. % соли показали ионную проводимость до $4,79 \cdot 10^{-5}$ См*см⁻¹. Также было исследовано влияния содержания соли на ионную проводимость ТПЭ. При содержании LiPF₆ в количестве 30 масс. %, ионная проводимость увеличилась до $6,21 \cdot 10^{-5}$ См*см⁻¹.

Таким образом, был получен гель-полимерный на основе полиглицидилметакрилата, а также исследована зависимость ионной проводимости от массового содержания соли в композиции. Состав, который содержит 30 масс. % соли показал ионную проводимость до $6,21 \cdot 10^{-5}$ См*см⁻¹ при содержании пластификатора 20 масс. %.

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).

Список литературы

[1] Zhu M. et al. //Journal of energy chemistry. 2019. Т. 37. С. 126-142.

Синтез и исследование свойств нового класса амфифильных карбосилановых Янус-дендримеров с использованием природных соединений

Рыжков А.И.^{1,2}, Дроздов Ф.В.^{1,2}, Черкаев Г.В.², Музафаров А.М.^{1,2}

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

² *Институт синтетических полимерных материалов им.Н.С.Ениколопова РАН, Москва, Россия*
E-mail: ryzhkov@ispm.ru

Янус-дендримеры представляют собой молекулы, получаемые посредством соединения двух дендронов различных размеров или обладающих различными химическими свойствами, в результате чего образующиеся дендримеры обладают амфифильностью и мультифункциональностью.

Целью работы является получение библиотеки амфифильных карбосилановых дендримеров и изучение процесса их самоорганизации. В качестве базового вещества для получения Янус-дендримеров был выбран природный терпеноид, лимонен. В работе [1] была показана возможность селективного проведения реакции гидросилилирования лимонена. В работе [2] показана возможность дальнейшей функционализации лимоненовых монодендронов путем введения различных функциональных групп. В данной работе представлен метод синтеза функциональных карбосилановых дендронов различных генераций. Полученные гидрофильные и гидрофобные монодендроны были соединены друг с другом посредством реакции азид-алкинового циклоприсоединения с образованием Янус-дендримеров (рис.1).

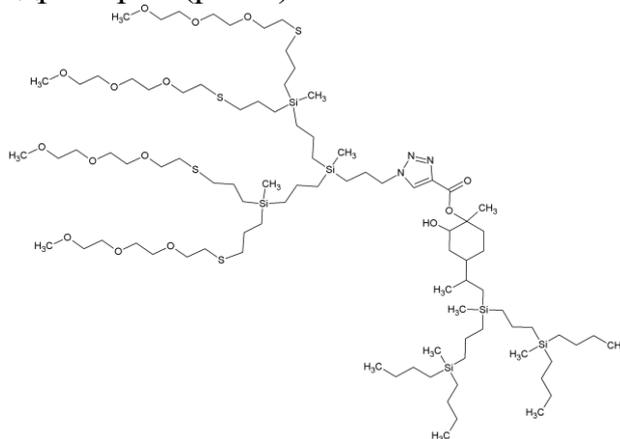


Рис. 1. Структура карбосиланового Янус-дендримера на основе лимонена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-13-00459).

Список литературы

[1] Ryzhkov A. I., Drozdov F. V., Cherkaev G. V. et al. // *Polymers*. 2022. V.14. P. 3279.

[2] Ryzhkov A. I., Drozdov F. V., Cherkaev G. V. et al. // *Applied Sciences*. 2023. V.13. P. 2121.

Контролируемый синтез полимеров в присутствии каталитических систем на основе 10-нафтилфенотиазина

Рычкова В.И., Князева Н.А.

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

E-mail: unusial.bear@gmail.com

Перспективным направлением в области контролируемого синтеза макромолекул является фотополимеризация по механизму с переносом атома – Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization (MF ATRP), которая основана на применении катализаторов, не содержащих в своем составе металлов. Использование органических соединений в качестве катализаторов позволяет не только снизить нагрузку на окружающую среду, но и расширить области применения полимерных материалов для областей промышленности, чувствительных к следовым количествам металлов. Традиционно в качестве катализаторов MF ATRP используются гетероароматические полициклические соединения с развитой сопряженной системой π -связей, в частности арильные производные фенотиазина [1]. В работе была исследована возможность полимеризации по механизму MF ATRP ряда метакриловых мономеров в присутствии 10-нафтилфенотиазина (Naph-PTZ) в качестве катализаторов и различных бромсодержащих инициаторов.

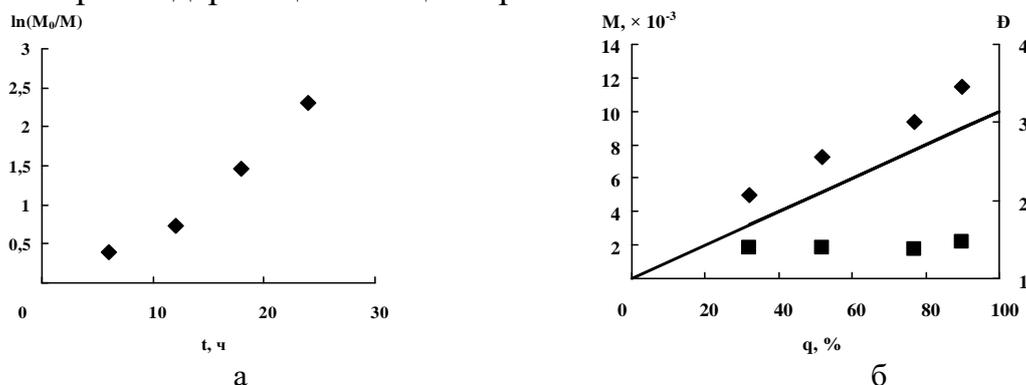


Рис. 1. Кинетические зависимости (а) и зависимости среднечисленной молекулярной массы (M) и дисперсности (D) от конверсии (б) при полимеризации метилметакрилата в присутствии Naph-PTZ и этилен-бис(2-бромизобутирата) при 365 нм.

Пунктирные линии – теоретически рассчитанные значения молекулярной массы.

Показано, что протекание полимеризации сопровождается ростом молекулярной массы полимера с увеличением конверсии. Среднечисленные молекулярные массы согласуются с теоретически рассчитанными значениями. Реализация механизма MF ATRP подтверждается экспериментами по постполимеризации и блок-сополимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00087).

Список литературы

[1] Князева Н.А., Гришин И.Д. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б., 2022, Т. 64, №. 5, С. 590 – 597.

Полимерные носители на основе камедей для местной антибактериальной терапии при лечении пародонтита

Сатаева А.Р., Ершова М.Д.¹, Дятлов В.А.

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

E-mail: anzhesata@mail.ru

Пародонтит требует комплексного лечения, с использованием гелеобразных антибактериальных препаратов для местного применения в парадонтальном кармане. Создание высоких локальных концентраций антибиотика на период времени достаточный для купирования воспаления и начала восстановления ткани, поврежденной инфицированием, требует химического связывания антибактериального средства с гелевой основой. В настоящей работе предложен способ получения антибактериальных гелей на основе камедей, связанных с антибиотиком с образованием основания Шиффа. В качестве реакции химической модификации камедей использовано периодатное окисление по реакции Малапрада.

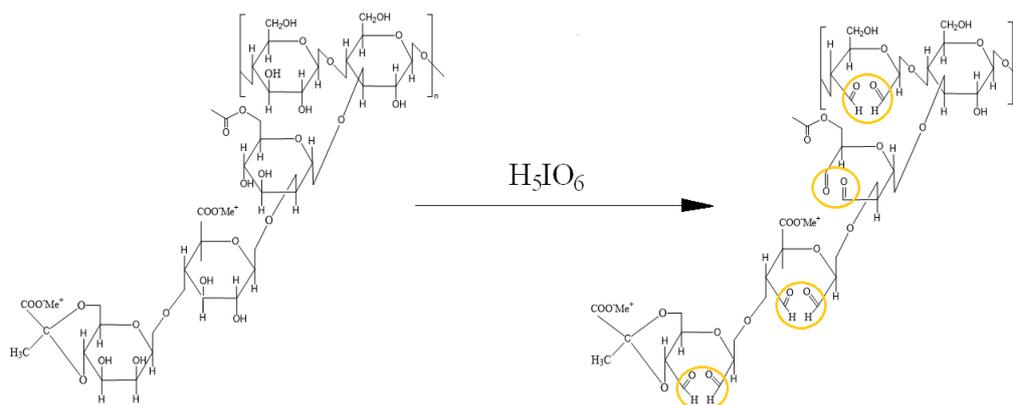


Рис. 1. Окисление на примере ксантановой камеди

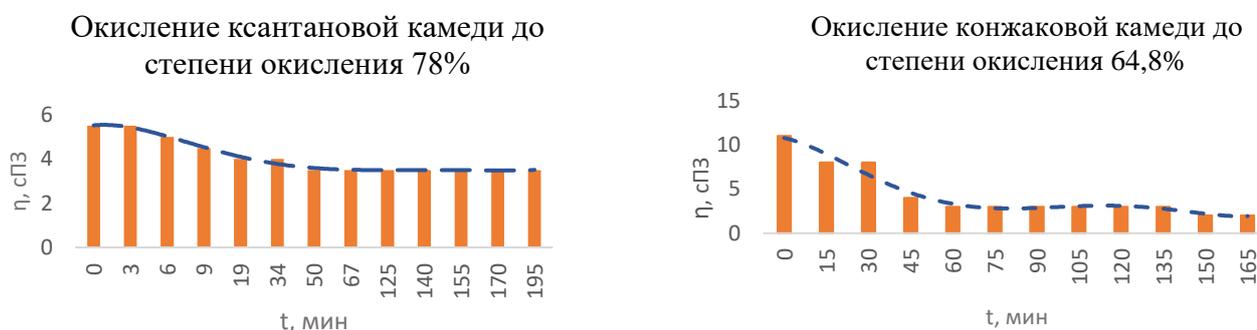


Рис.2. Изменение вязкости в течение реакции окисления

Несмотря на то, что реакция протекает с некоторым уменьшением молекулярной массы полимеров, образующиеся диальдегидполисахариды способны к гелеобразованию.

Фотоорганокаталитическое трифторметилирование (геторо)ароматических соединений

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

Трифторметильная группа играет важную роль в дизайне медицинских препаратов, значительно изменяя физико-химические и биологические свойства исходных соединений благодаря её сильному влиянию на липофильность, проницаемость через клеточные мембраны и метаболическую стабильность. В настоящее время разработка эффективных методов получения трифторметильных производных является важнейшим направлением как в академической науке, так и в индустриальной науке (в фармацевтике, агрохимии и химии материалов). Многообещающим методом и с химической, и с экономической точек зрения может быть использование производных трифторуксусной кислоты, в частности, трифторуксусного ангидрида (TFAA), как наиболее доступного прекурсора трифторметильной группы.

Нами разработан метод введения трифторметильного заместителя с использованием TFAA, органического фотокатализатора, видимого света (450 нм) и «зелёного» растворителя – этилацетата, т.е. без использования металлов, оснований и других добавок.

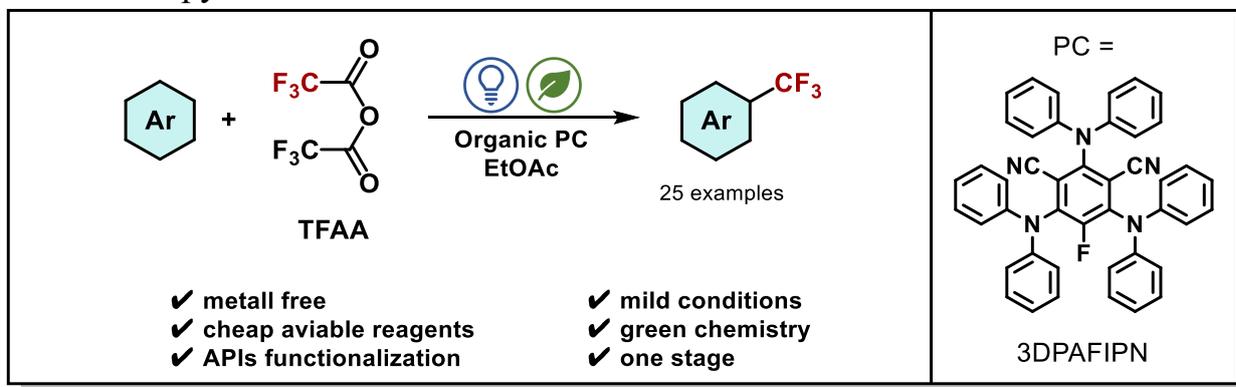


Схема 1. Фотохимическая реакция трифторметирилования аренов.

Применимость методики была показана на широком круге аренов и гетероаренов, а наибольшую активность демонстрируют субстраты с донорными заместителями. Разработанный метод отличается экологичными условиями, его эффективность была показана на примере функционализации природных и биоактивных молекул.

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в рамках ГЗ при НОЦ «Техноплатформа 2035» (FSWR-2024-002).

Композитные материалы на основе молекулярно-импринтированного полимера как компоненты биомедицинских систем

Седельникова А.Ю.^{1,2}, Дмитриенко Е.В.^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,

Новосибирск, Россия

E-mail: a.sedelnikova@g.nsu.ru

Молекулярный импринтинг – одно из актуальных направлений современных исследований, нацеленных на получение высокомолекулярных синтетических аналогов природных антител, обладающих свойством молекулярного распознавания. Создание наноразмерных материалов такого типа позволяет использовать молекулярно-импринтированные полимеры в биомедицинских целях, а возможность их функционализации обеспечивает появление дополнительных физико-химических свойств [1].

Основываясь на перспективности использования высокомолекулярных нанокompозитов, в данной работе предложен новый подход к созданию наноразмерного гибридного магнитного молекулярно-импринтированного полимера (ММИП) на основе нейлона-6 и наночастиц магнетита. В ходе исследований подобран оптимальный состав реакционной смеси, изучены морфологические характеристики нанокompозитов, а также показана их прекрасная биосовместимость и возможность управления системой под действием внешнего магнитного поля. При сравнении ММИП с неимпринтированным аналогом продемонстрирована адсорбционная способность импринтированного материала более 100 мкмоль/г, а также высокое сродство и специфичность связывания по отношению к модельному молекулярному шаблону, в роли которого выступал метиленовый синий, являющийся мощным антибактериальным средством и эффективным фотосенсибилизатором. В экспериментах со структурными аналогами импринтируемого соединения доказана селективность полученных ММИП. При проведении нескольких циклов поглощения и высвобождения метиленового синего исследована возможность повторного использования гибридных материалов. Высокая стабильность и эффективность нанокompозитов продемонстрирована при их взаимодействии с реальными образцами водных растворов в присутствии различных примесей.

Представленная в данной работе высокомолекулярная гибридная система обладает оптимальными физико-химическими свойствами и отвечает необходимым критериям для использования в качестве перспективного инструмента в различных областях биомедицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИХБФМ СО РАН в рамках государственного задания (проект № 121031300042-1).

Список литературы

[1] Garnier M. et al. // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11. №. 11. P. 3091.

Влияние различных факторов на процесс активации целлюлозы перед ацелированием

Сергеева А.С., Тупиков А.С.

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

E-mail: anastasiybserg6@yandex.ru

Истощение материалов на основе нефтехимии проложило путь к переходу на материалы на основе биовозобновляемых ресурсов. Биовозобновляемые полимеры, такие как натуральные целлюлозные волокна, были предметом изучения как в нативной, так и в модифицированной форме для различных применений, от биомедицинских до оборонных.

Существует несколько методов активации целлюлозы (с целью повышения ее реакционной способности): метод парового взрыва в щелочной среде; активация с применением ненасыщенных мономеров; активация с применением уксусной кислоты. Большой проблемой является устаревание и потеря данных. Вышеуказанный процесс не является исключением – изучение производили в конце 19-го, начале 20-го века. Несмотря на обилие учебников, различных справочников, многие данные утеряны, или же вовсе не проводились. Таким образом, изучение процесса активации целлюлозы перед последующим ацелированием является востребованным для восстановления технологии получения ацетатов целлюлозы. Данная работа посвящена изучению активации целлюлозы с помощью уксусной кислоты при температуре и перемешивании для дальнейшего получения ацетата целлюлозы. Проводили исследование влияния температуры и соотношения компонентов при стадии активации на качество получаемого ацетата целлюлозы. В результате проведения ряда экспериментов выявлена зависимость влияния температуры процесса активации на ацелирование целлюлозы (рис.1) и определено оптимальное соотношение компонентов на стадии активации.

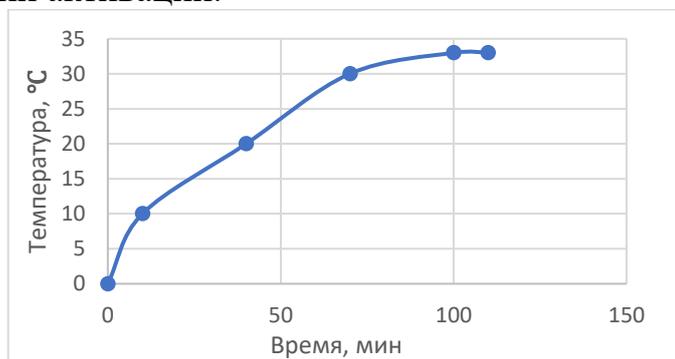


Рис.1 Температурная кривая адиабатического ацелирования целлюлозы, активированной способом замачивания (отношение целлюлозы к уксусной кислоте 1:14)

Наноконтейнеры на основе частиц триблок-сополимера акриловой кислоты и N-изопропилакриламида

Силантьева Е.В.¹, Реут Е.А.¹, Пономарева Д.А.¹, Лобанова Н.А.¹,
Серхачева Н.С.¹, Черникова Е.В.², Прокопов Н.И.¹

¹МИРЭА - Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

E-mail: sil.liza02@mail.ru

В настоящее время частицы амфифильных блок-сополимеров широко применяют в области направленной доставки лекарств, например, частицы рН- и термочувствительных блок-сополимеров акриловой кислоты (АК) и N-изопропилакриламида (НИПАМ) [1]. В настоящей работе радикальной полимеризацией АК в присутствии ПНИПАМ с тритиокарбонатной группой внутри цепи, был получен триблок-сополимер состава ПНИПАМ-блок-ПАК-блок-ПНИПАМ ($M_n = 14300$ г/моль, $M_w/M_n = 1.25$).

Методом динамического рассеяния света было установлено, что нижняя критическая температура растворения блок-сополимера составила ~ 25 °С. При достижении этой температуры макромолекулы способны осуществлять конформационный переход. Так как ПНИПАМ более гидрофобен, чем АК, предполагаем, что триблок-сополимер формирует частицы «ядро-корона», которые могут быть использованы в качестве наноконтейнеров. В водной среде при 20 °С была приготовлена дисперсия блок-сополимера (0.04 мМ). Даже при высоких значениях рН, при которых происходит протонирование звеньев АК, частицы находились в виде агрегатов, размер которых варьировался от 200 до 350 нм. К дисперсиям добавляли водный раствор NaCl (0.1 М). Ион Na⁺ экранирует электростатическое взаимодействие карбоксильных кислотных групп ПАК, что позволило разрушить агрегаты до индивидуальных частиц с размерами порядка 25-40 нм (рис. 1).

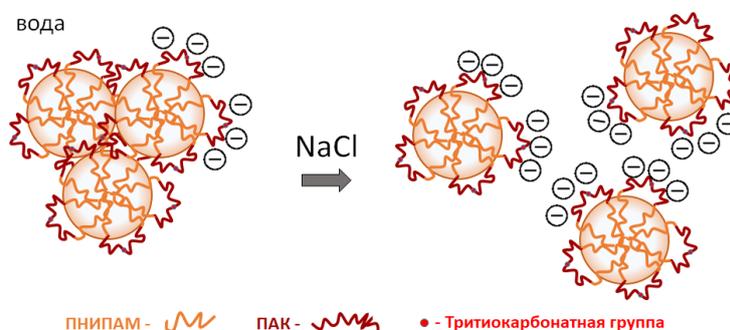


Рис. 1. Поведение частиц ПНИПАМ-блок-ПАК-блок-ПНИПАМ в присутствии NaCl

Список литературы

[1] Garbern J.C., Hoffman A.S., Stayton P.S. // *Biomacromolecules*. 2010. V. 11. P. 1833–1839.

Синтез сополимеров на основе акрилового полиангидрида и ароматических аминокислот

Ситко А.В.¹, Журавская О.Н.², Панарин Е.Ф.²

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

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: aleksandr.sitko113@yandex.ru

Важной проблемой здравоохранения являются респираторные вирусные инфекции. В связи с этим поиск новых противовирусных препаратов является важной задачей. Среди перспективных классов веществ интерес представляют высокомолекулярные соединения. Высокая противовирусная активность была обнаружена у полианионов, которые блокируют стадию взаимодействия вируса с клетками хозяина [1]. Противовирусной активностью обладают полиакриловая и полиметаакриловая кислоты. Интерес представляют сополимеры акриловой кислоты, содержащие звенья ароматических аминокислот – *n*-аминобензойной (ПАБК) и *n*-аминосалициловой (ПАСК), обладающие собственной биологической активностью – противотуберкулезной (ПАСК).

В данной работе впервые синтезированы реакциями в цепях полиакрилового ангидрида водорастворимые сополимеры натриевой соли акриловой кислоты с *n*-акрилоиламинобензоатом натрия и *n*-акрилоиламиносалицилатом натрия. Полиакриловый ангидрид был получен свободно-радикальной полимеризацией акрилового ангидрида в бензоле с использованием инициатора ДАК и выходом 99 масс%. Для определения ММ полиакрилового ангидрида его подвергали гидролизу водой до соответствующей полиакриловой кислоты и определяли характеристическую вязкость в вискозиметре Уббелодде в 2N NaOH и рассчитывали по уравнению: $[\eta]^{25} = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,54}$ [2]. В опытах использовали полиакриловый ангидрид, имеющий ММ=39÷42·10³. Ацилирование ПАБК и ПАСК полиакриловым ангидридом проводили в ДМФА при температуре 85⁰С. После обработки сополимеров водным раствором NaOH, проведением диализа против воды с дальнейшей лиофильной сушкой получали водорастворимые сополимеры с высоким содержанием (36 мол%) акрилоильных звеньев ПАБК и ПАСК.

Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа на азот, УФ- и ИК-спектроскопией, строение подтверждено спектрами ¹H ЯМР. Образцы сополимеров отданы на исследование противовирусной активности в ФГБУ «НИИ гриппа им. А.А. Смородинцева» Минздрава России.

Список литературы

- [1] Bianculli, R.H., Mase, J.D., Schulz M.D. // *Macromolecules*. 2020. V. 53. №21. P. 9158-9186.
[2] Nikolaeva O., Budtova T., Frenkel S. // *J. Polym. Sci. Part B. Pol. Phys.* 1999. 38(10): 1323-1330.

**Синтез упрочняющих агентов для силоксановых композиций
медицинского назначения**

Сказочкина В.А.¹, Чистяков Е.М.¹, Рускол И.Ю.²

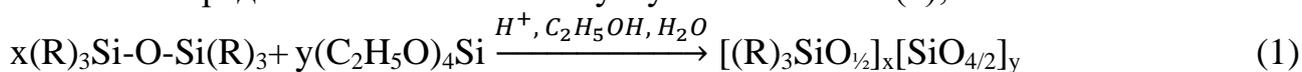
¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

²Государственный научный центр Российской Федерации Акционерное
общество «Государственный научно-исследовательский институт химии и
технологии элементоорганических соединений», Москва, Россия
E-mail: vasilisa.skazochkina@mail.ru

Одним из наиболее перспективных применений полиорганосилоксанов и композиций на их основе можно назвать медицину, в частности, восстановительную хирургию. Каучук, являющийся основным компонентом композиций, обладает низкими механическими свойствами. Для повышения прочности в композиции вводят аэросил, но при этом вязкость материала возрастает, и его нельзя применять в заливочных формах сложных конфигураций. В качестве упрочняющей добавки, не повышающей вязкость, используют QM-смолы – силоксановые олигомеры разветвлённого строения, имеющие различные углеводородные заместители в обрамлении цепи.

Наиболее известным и отработанным методом получения QM-смол является гидролитическая поликонденсация хлорсиланов и тетраэтоксисилана, но хлорсиланы очень опасны и могут нанести вред экологии. Целью работы являлась разработка безопасных методик эффективного воспроизводимого синтеза QM-смол для силиконового компаунда медицинского назначения.

Нами были получены QM-смолы состава $M_{0,7}Q_1M^{Vi}_{0,1}$ с использованием в качестве исходных веществ тетраэтоксисилана и дисилоксанов. Синтез QM-смол проводили двумя методами: гидролитической поликонденсацией тетраэтоксисилана и дисилоксанов (1) и поликонденсацией тех же мономеров в «активной среде» с использованием уксусной кислоты (2),



где R = CH₃- и/или CH₂=CH-.

Полученные продукты сравнивали с QM-смолой, синтезированной традиционным способом с использованием хлорсиланов.

В результате работы было показано, что все продукты поликонденсации содержали остаточные гидроксильные и этокси-группы. Состав полученных QM-смол, рассчитанный по интегральным интенсивностям спектров ЯМР, был близок к заданному и не зависел от метода синтеза. Однако гидролитическая поликонденсация (1) предпочтительна, т.к. при ацидолизе (2) для достижения той же степени конденсации требуется значительно больше времени.

Синтез силоксановых гребнеобразных полимеров с перфторированными заместителями

Солодухин Д.А.^{1,2}, Шкинёв П.Д.¹, Дроздов Ф.В.¹, Музафаров А.М.¹

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
РАН, Москва, Россия

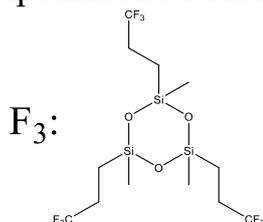
²Московский физико-технический институт, Москва, Россия
E-mail: solodukhin.da@phystech.edu

Гребнеобразные полимеры – высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат боковые ответвления.

На основе силоксановых гребнеобразных полимеров и молекулярных щеток были получены полимеры, которые используют в таких областях, как генная терапия и 3Д-бипечать, а также они играют огромную роль в химической и медицинской промышленности [1].

В качестве заместителя в наших гребнеобразных полимеров было решено ввести перфторалкильный заместитель, поскольку при введении перфторалкильных компонентов в силоксаны изменяются их свойства. Они обладают масло- и термостойкостью, а также имеют расширенный диапазон рабочих температур.

В нашем исследовании мы выбрали димер гексафторпропилена и F₃ как одни из наиболее коммерчески доступных и легко модифицируемых фторорганических соединений. Стоит подчеркнуть, что перфторалкильные производные на основе димера гексафторпропилена и F₃ не включены в Стокгольмскую конвенцию о пер- и полифторалкильных веществах (PFAS), которые наносят серьезный вред окружающей среде. Таким образом, их использование оправдано с точки зрения экологической безопасности [2].



Таким образом, в данной работе были синтезированы силоксановые щетки с перфторированными заместителями на основе димер и тример гексафторпропилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант номер 22-13-00459)

Список литературы

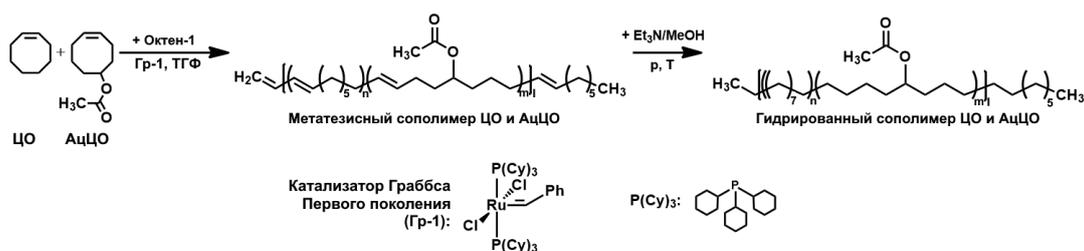
- [1] Zhang, M. Cylindrical polymer brushes / M. Zhang, A. H. E. Müller // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry – 2005 - V. 43 – P. 3461–3481
[2] Fedor V. Drozdov, Alena L. Krapivko, Georgij V. Cherkaev, Lev L. Gervits, Nikolaj A. Yashtulov, Alexandra A. Kalinina, Aziz M. Muzafarov // Journal of Organometallic Chemistry, Volume 921, 2020

Синтез гидрированных метатезисных сополимеров циклооктена и 5-ацетоксициклооктена

Степанянц В.Р., Наземутдинова В.Р., Жигарев В.А., Ильин С.О.,
Моронцев А.А., Бермешев М.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
E-mail: svr@ips.ac.ru

Метатезисная полимеризация напряжённых циклоолефинов и их производных под действием рутений-карбенового комплекса позволяет получать полиены различной архитектуры, молекулярная масса которых легко регулируется проведением синтеза в присутствии ациклического алкена, выступающего в роле агента передачи цепи. Известно, что данные полиены могут подвергаться one-pot гидрированию [1]. Данный подход можно рассматривать как альтернативный способ синтеза насыщенных полимеров, например сополимера этилена и винилацетата (ПЭВА), но лишённого недостатков традиционного метода синтеза, таких как высокая температура и давление реакции, а также низкий выход продукта. Однако работ, посвящённых синтезу низкомолекулярного ПЭВА с помощью тандем-синтеза метатезисной сополимеризации циклооктена (ЦО) и 5-ацетоксициклооктена (АцЦО) в присутствии октена-1 – one-pot гидрирования полученного полиена, проведено не было. Поэтому целью данной работы является исследование тандем-синтеза метатезисной сополимеризации циклооктена и 5-ацетоксициклооктена в присутствии октена-1 под действием катализатора Граббса 1-го поколения и последующего one-pot гидрирования полученного полиена, установление связи между строением и термическими, и другими свойствами продукта.



В результате были получены ненасыщенные и гидрированные метатезисные сополимеры циклооктена и 5-ацетоксициклооктена. Подобраны условия синтеза олигомеров с различной молекулярной массой и мольной долей полярного заместителя. Строение полученных продуктов подтверждено спектроскопией ИК-, ^1H , ^{13}C , ^1H - ^{13}C HSQC ЯМР. Показано, что гидрирование привело к практически полной конверсии двойных связей основной цепи полиенов. Установлена связь между строением олигомеров и термическими (ТГА и ДСК) и кристаллическими (РФА) свойствами.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Список литературы

[1] Drouin S.D., Zamanian F., Fogg D.E. // Organometallics. 2001. V. 20, № 26. P. 5495-5497.

Разработка рецептуры костного цемента на основе полиметилметакрилата

Сухошкина А.Ю., Липушкина Е.А., Власова А.О., Зайцев С.Д.
 Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: sukoshkinanastya@gmail.com

Костный цемент (КЦ) – материал, используемый для закрепления имплантатов при эндопротезировании суставов и повышения стабильности позвоночника. Костный цемент состоит из жидкого и порошкового компонента, которые после смешивания образуют пластичную пасту, способную к затвердеванию. Основой костного цемента является полиметилметакрилат (ПММА). Он считается одним из самых прочных материалов в ортопедической хирургии и играет центральную роль в успехе полной замены сустава. Процесс полимеризации при смешивании компонентов запускается за счет протекания окислительно-восстановительной реакции между пероксидом бензоила (ПБ) и ароматическим третичным амином. Сейчас в России практически отсутствует собственное производство КЦ, который бы являлся более доступным аналогом зарубежного или же имел состав, обладающий лучшими свойствами. Целью работы являлась разработка рецептуры КЦ на основе ПММА. ПММА получали методом эмульсионной полимеризации ($C_{\text{МММА}} = 0.81$ моль/л; $C_{\text{персульфат аммония}} = 0.0109$ моль/л; $V_{\text{вода}} : V_{\text{ацетон}} = 9 : 1$). Синтез проводили в течение 3 ч при 75°C на водяной бане при магнитном перемешивании в инертной атмосфере. Молекулярно-массовые характеристики полученного ПММА были изучены методом гель-проникающей хроматографии: $M_n = 84800$, $\bar{D} = 2.22$. Затем были исследованы рецептуры КЦ с разным соотношением метилметакрилата (ММА) и бутилметакрилата (БМА). Увеличение содержания ММА привело к росту температуры, скорости полимеризации и к увеличению прочности образцов.

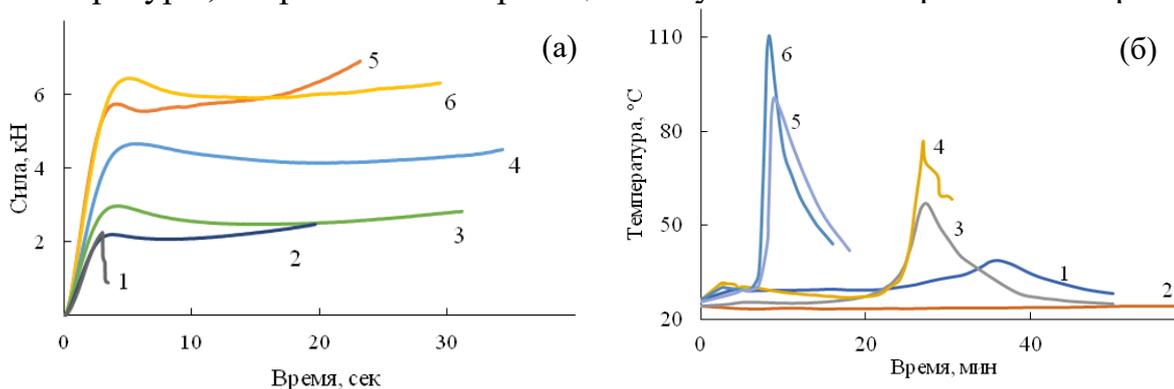


Рис.1. (а) Механические кривые образцов КЦ с разным соотношением ММА и БМА; (б) Температурно-временная характеристика процесса полимеризации образцов КЦ с разным соотношением ММА и БМА (1) $f_1(\text{ММА}) = 0$; (2) $f_1(\text{ММА}) = 0,25$; (3) $f_1(\text{ММА}) = 0,5$; (4) $f_1(\text{ММА}) = 0,75$; (5) $f_1(\text{ММА}) = 0,85$; (6) $f_1(\text{ММА}) = 1$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект №23-13-00342).

Исследование адгезии литевых полиуретанов к металлическим поверхностям

Тимиргалеев И.В.¹, Шарипова А.Г.², Трубачева Л.В.¹

¹ Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

²ООО НПФ «Полипласт», Ижевск, Россия

E-mail: ioantimirgaleev@gmail.com

Работоспособность и ресурс изделий из полиуретанов с металлической или полимерной арматурой в значительной степени зависит от прочности адгезионного шва. На практике редко удается добиться высокой прочности соединения полиуретан-металл без применения специальных подслоев адгезивов и тщательной подготовки поверхности субстрата.

Изучение адгезии не может проводиться отдельно от изучения явления смачиваемости и краевого угла смачивания. Согласно теории Зисмана [1, 2], существует взаимосвязь между критическим натяжением смачивания и химической структурой полимера. Клей самопроизвольно смачивает поверхность, когда его поверхностная энергия меньше поверхностной энергии субстрата, на которую он наносится.

Критическое поверхностное натяжение находили из зависимости краевого угла смачивания стандартных веществ от поверхностного натяжения вещества капли. Прочность связи с металлом определяли по ГОСТ 411. В качестве адгезивов были исследованы наиболее применяемые в России Силбонд 49 СФС, Тиксон 406 зарубежного производства и отечественный Лейконат.

На основании проведенных исследований установлено, что увеличение молекулярной массы полиэфира приводит к увеличению критического поверхностного натяжения полиуретана и, как следствие, ухудшению прочности связи металл-клей-полиуретан. Замена простого полиэфира на сложный закономерно приводит к увеличению прочности связи металл-клей-полиуретан.

Сравнительный анализ полиуретанмочевин и полиуретановых систем, отвержденных гидроксилсодержащими отвердителями, показал, что наличие когезионно-насыщенных мочевиновых групп приводит к увеличению прочности связи металл-клей-полиуретан и повышению энергии поверхности. Наибольшей поверхностной энергией и критическим поверхностным натяжением обладает клей Силбонд 49 СФС, использование которого в ряду исследованных адгезивов приводит к получению максимально прочного адгезионного шва между полиуретаном и металлической поверхностью.

Список литературы

[1] Поциус А. Клеи, адгезия, технология склеивания. пер. с англ. 3-го изд. под ред. Г. В. Комарова – СПб. : ЦОП «Профессия», 2016. – 384 с.

[2] Зимон. А. Д. Адгезия пленок и покрытий. М., «Химия», 1977. – 352 с.

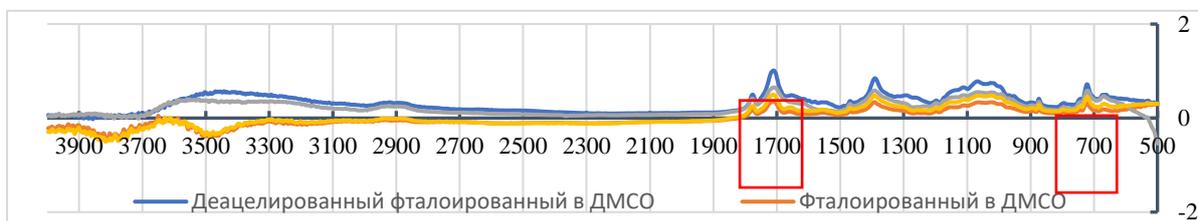
Модификация хитозана методом контролируемой прививочной полимеризации

Титеева М.И., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.

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

E-mail: milana.t.2002@yandex.ru

Хитозан – природный биоразлагаемый и биосовместимый полимер, обладающий биологической активностью. Однако, хитозан имеет ряд недостатков, ограничивающих возможности его переработки и использование при изготовлении полимерных материалов: низкая растворимость в воде и органических растворителях, невысокая пластичность, низкая прочность. Решением этой проблемы может являться получение функциональных производных путем химической модификации. Одним из вариантов служит привитая сополимеризация с виниловыми мономерами, позволяющая разрабатывать новые гибридные материалы. Такая сополимеризация может быть осуществлена модификацией хитозана RAFT-агентом за счет реакции этерификации между ОН-группой хитозана и карбоксильной группой 4-циано-4-(додецилкарбонотиолтио)-пентановой кислоты. Для проведения этого процесса необходимым условием является растворимость исходных соединений в органических растворителях.



Так, целью данной работы являлось получение органорастворимого N-фталоилхитозана. Модификация хитозана проводилась двумя разными способами: 1) фталоирование в смесиДФМА:Н₂О (в объемном соотношении 95:5); 2) фталоирование в ДМСО в присутствии салициловой кислоты. Продукт последовательно отмывали ледяной водой и метанолом. Для увеличения числа свободных аминогрупп, некоторые образцы хитозана подвергались предварительному деацелированию в концентрированном растворе щелочи. Продукты реакции были проанализированы методом ИК-спектроскопии (Рис. 1). Появление пика на 721 см⁻¹ свидетельствует о появлении ароматического кольца и 1720 см⁻¹ – карбонильных групп в соединениях. Провели модификацию хитозана с RAFT-агентом. По полученным данным расшифровали ЯМР спектры и получили информацию о присутствии в структурной формуле полиакриловой кислоты. Характерные пики акриловой кислоты были обнаружены на участке δ=1-2,4 мд.

Сравнение эффективности пероксиоксалатной хемилюминесцентной реакции в нанореакторах различного типа

Фомин Е.О., Якимов Н.П., Мелик-Нубаров Н.С.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail: fomin_evgeniy_2000@bk.ru

В настоящее время активно развивается стратегия лечения и диагностики раковых заболеваний, использующая характерную особенность раковых клеток – повышенную концентрацию эндогенного пероксида водорода. Наиболее селективной реакцией на H_2O_2 является пероксиоксалатная хемилюминесцентная реакция (ПО-реакция). В зависимости от природы активатора, в ходе реакции может генерироваться свет – для диагностики заболевания или высокотоксичный синглетный кислород – для терапии.

Одним из основных компонентов ПО-реакции является ароматический эфир щавелевой кислоты, который легко гидролизуется в водной среде, что серьезно ограничивает биологическое применение данного метода. В связи с этим для проведения ПО-реакции в воде, ее компоненты необходимо поместить в гидрофобное ядро коллоидных частиц. На данный момент достаточно хорошо изучено влияние различных активаторов и оксалатов на эффективность ПО-реакции. Однако влияние природы наноконтейнера изучено в меньшей степени.

В данной работе мы исследовали влияние упаковки на эффективность ПО-реакции. Для получения коллоидных частиц использовали эмульсию диметилфталата, стабилизированную плуроником L64, и мицеллы биоразлагаемого блок-сополимера полилактида и монометокси-полиэтиленгликоля. В качестве оксалатов использовали синтезированный нами биосовместимый бис(N-бензоил-L-тирозин этиловый эфир)оксалат (БТЭЭ-оксалат) и коммерчески доступный бис(2,4,5-трихлор-6-(пентилоксикарбонил)фенил)оксалат (СРРО).

Мы показали, что эффективность ПО-реакции для СРРО возрастает в два раза при переходе от мицелл к эмульсии. Противоположный результат наблюдается для БТЭЭ-оксалата, причем в этом случае интегральная интенсивность хемилюминесценции снижается более чем на порядок. Ожидалось, что эффективность ПО-реакции высокоактивного СРРО в пределах одной системы будет выше по сравнению с малоактивным БТЭЭ-оксалатом. Однако в мицеллах блок-сополимера эта гипотеза не подтвердилась. Стабильность оксалатов в водном растворе для обеих систем была примерно одинаковой. Характерное время падения интегральной интенсивности ПО-реакции составляло порядка 30 минут. Таким образом, природа наноконтейнера существенно влияет на эффективность ПО-реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00119).

Синтез блок-сополимеров полилактид-полиметилметакрилат в присутствии трибутилборана

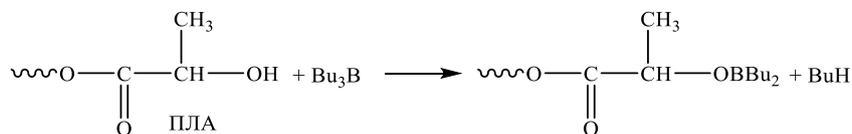
Хмелевский К.П., Гущина К.С.

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

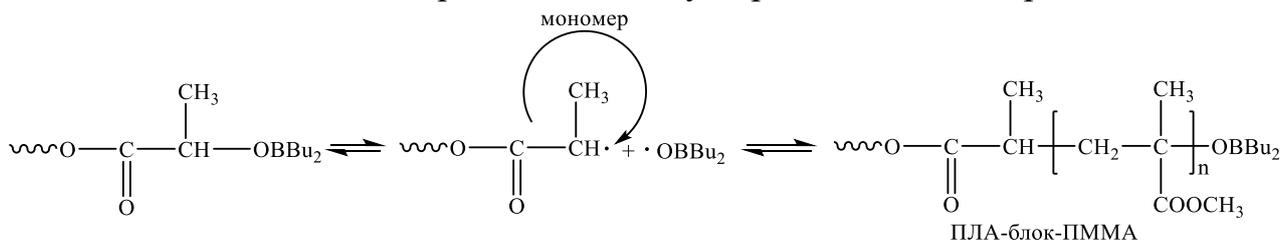
E-mail: khmelevskij.kirill@yandex.ru

Полилактид (ПЛА) - биоразлагаемый, малотоксичный, биосовместимый полиэфир - широко применяется в биомедицине в составе средств доставки лекарств и бионаноконструктов, а также для создания биопластиков с коротким сроком службы [1-3]. ПЛА - термопластичный материал, в следствие чего его используют в 3D-печати в качестве исходного материала. Кроме того, ПЛА промышленно производится из возобновляемых ресурсов, а, следовательно, выбросы углекислого газа, связанные с коммерческим производством, для ПЛА ниже по сравнению с другими сырьевыми полимерами на основе ископаемого топлива [4]. Наряду с этим у ПЛА есть свои недостатки, такие как плохая пластичность, низкая ударная прочность и жесткость, что ограничивает его использование. Одним из способов решения таких проблем является создание привитых и блок-сополимеров.

Синтез блок-сополимеров ПЛА и полиметилметакрилата в присутствии трибутилборана при 80°C осуществляли в две стадии: 1 стадия - борирование ПЛА:



2 стадия – синтез сополимера по механизму обратимого ингибирования:



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

Список литературы

- [1] Smith P.P., Boyes S.G. // J Polym Sci. 2021. V. 59. P. 43-58.
- [2] Tyler B., Gullotti D., Mangraviti A., Utsuki T., Brem H. // Adv. Drug Delivery Rev. 2016. V. 107. P. 163-175.
- [3] Santoro M., Shah S.R., Walker J.L., Mikos A.G. // Adv. Drug Delivery Rev. 2016. V. 107. P. 206-212.
- [4] Iwata T. // Angew. Chem., Int. Ed. 2015. V. 54. 3210-3215.

Синтез азотсодержащих эпоксидных олигомеров и создание композиций на их основе

Ходева С.И., Биличенко Ю.В., Гребенева Т.А.

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

Москва, Россия

E-mail: golikovas99@mail.ru

Широко распространенными эпоксидными смолами с повышенной теплостойкостью, низкой диэлектрической проницаемостью и хорошими анизотропическими механическими свойствами являются смолы на основе аминофенолов, в частности N,N-диглицидил-4-глицидилоксианилин и N,N-диглицидил-3-глицидилоксианилин, получаемые реакцией эпихлоргидрина (ЭХГ) с пара- и метагидроксианилином соответственно. Одним из преимуществ этих смол является их низкая вязкость, что позволяет использовать их без растворителя [1].

В настоящее время особо актуальна задача импортозамещения. В ходе исследования была отработана методика получения аналога (SE) промышленной азотсодержащей эпоксидной смолы на основе п-аминофенола марки Araldite MY-0510. SE сравнивали с промышленными смолами марок Araldite MY-0510 (США) и ЭПАФ (Россия) (табл. 1). Полученный аналог схож по свойствам с импортной эпоксидной смолой.

Таблица 1. Сравнение свойств полученного аналога SE с промышленными смолами

Эпоксидная смола	MY-0510	SE	ЭПАФ
Динамическая вязкость при 25°C, Па·с	0,7	1,6	24,6
Эпоксидное число, %	43	37,7	37,7

В работе исследовано влияние изомерии эпоксидных смол на свойства композиций с различной концентрацией триглицидилпроизводных пара- и метааминофенолов, в качестве отвердителя выбран диаминодифенилсульфон.

Список литературы

[1] Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. / Л.В. Чурсова [и др.] - Санкт-Петербург : ЦОП "Профессия", 2020. - 576 с., ил.

Исследование физико-химических свойств и молекулярное моделирование медицинских полимеров поли-3-оксиалканоатов

Хоссаин М.А., Бонарцев А.П.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail: asifhossain38@yahoo.com

Одной из наиболее актуальных проблем в химии высокомолекулярных соединений и медицинском материаловедении является надежное предсказание свойств биоразлагаемых и биосовместимых полимеров, являющихся материалов для изготовления имплантируемых медицинских изделий. Ярким примером таких полимеров являются природные биополимеры, поли-3-оксиалканоаты (ПОА), получаемые путем бактериального биосинтеза. Были изучены термофизические (степень кристалличности, температура плавления) свойства и свободная энергия поверхности полученных полимеров [1]. Остается до сих пор слабоизученным вопрос, какие силы заставляют цепочки ПОА самоорганизовываться и образовывать упорядоченные кристаллические фазы, такие как ламели и сферолиты. В нашем исследовании для моделирования поведения полимерных цепей ПОА различного химического строения используются методы молекулярной динамики. Было изучено поведение цепей при сдвиговом течении в различных направлениях. Показано, что происходит самосборка полимерных цепей из полностью аморфного состояния в более упорядоченное. Результаты исследования процесса кристаллизации ПОА позволят создавать имплантаты и тканеинженерные конструкции с заданными физико-химическими свойствами.

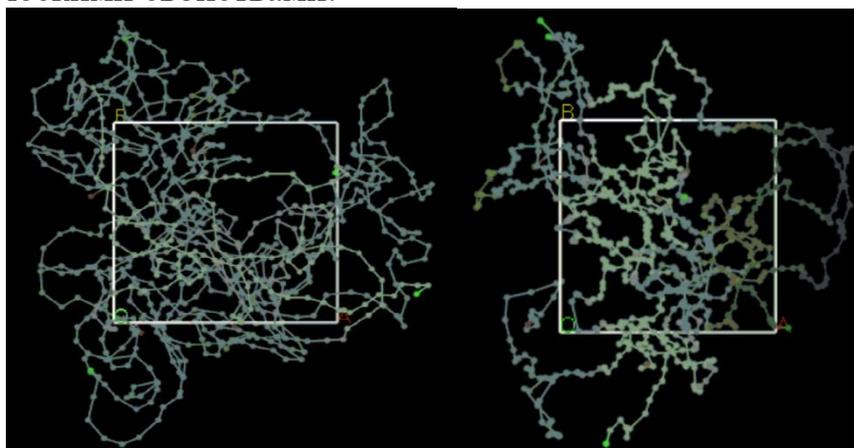


Рис 1: Цепи ПОА перед (слева), и после (справа) расчетов при условиях сдвигового потока

Список литературы

[1] V. A. Zhuikov et al., *Polymers*, vol. 12, no. 3, p. 728, Mar. 2020

Температура фотополимеризации как способ управления поровой структурой полимера на основе диметакрилата этиленгликоля

Храмова Д.В., Ковылин Р.С., Чесноков С.А.

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

Нижний Новгород, Россия

E-mail: khramovadaria@iomc.ras.ru

Современные пористые материалы нашли свое применение в различных отраслях науки и техники благодаря уникальным свойствам. В последнее время пористые полимеры активно используются в медицине для создания персонафицированных костнозамещающих имплантатов. Для этого полимер должен обладать набором свойств – быть биосовместимым, нецитотоксичным, а также иметь заданную пористость и размер пор для создания благоприятных условий адгезии и пролиферации клеток в полимерном материале. Кроме того, скаффолд, имплантируемый в живой организм, подвергается нагрузкам. Поэтому важно гарантировать безопасное поведение имплантируемой системы во время механического воздействия. В связи с этим механические свойства биосовместимых пористых полимерных материалов так же являются важной характеристикой объекта исследования наравне с их пористостью и структурой пор. Одним из классов соединений, перспективных для получения полимеров с указанным набором свойств, являются моно-, ди-, три- и тетра- (мет)акрилаты.

В данной работе методом радикальной фотополимеризации под действием видимого света в разных температурных режимах были получены пористые монолитные материалы на основе диметакрилата этиленгликоля. В качестве порообразующего агента был использован н-бутанол. Установлено, что при повышении температуры фотополимеризации от 0 °С до 60 °С средний размер пор полимерного скаффолда увеличивается в 1.75 раз (с 7.19 до 12.61 микрон). Важно, что согласно данным, полученным методом ртутной порометрии при увеличении температуры фотополимеризации величина открытой пористости получающихся полимеров не изменяется и равна предельному теоретически возможному значению. Анализ результатов механических испытаний серий исследуемых пористых полимерных материалов позволил обнаружить корреляцию между средним размером пор в образце и его предельной прочностью на сжатие. Показано, что пористый монолитный полимер, полученный в присутствии 70 мас.% н-бутанола при температуре фотополимеризации 60 °С, из всех исследованных в данной работе образцов имеет оптимальную комбинацию поровой структуры, пористости и механических характеристик для использования в области тканевой инженерии.

Физико-химические свойства и морфологические особенности пленок на основе сополимера хитозана и полианилина

Чапыгин Д.В.¹, Леднев И.Р., Смирнова Л.А.

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: d.chapugin@u.n.ru*

Одно из основных направлений в науке о полимерах – разработка новых композиционных материалов, сочетающих свойства составляющих их компонентов и/или обладающих новыми функциональными свойствами. Особый интерес представляет использование в качестве матриц для таких материалов природных биоразлагаемых полимеров, поскольку они безопасны для окружающей среды и не требуют решения проблем их утилизации. Интересным и перспективным вариантом для изготовления таких материалов, обладающих биологической активностью, является хитозан. Как полисахарид обладает хорошей пленкообразующей способностью, а наличие аминогрупп обуславливает возможность его химической модификации.

Другим перспективным направлением полимерной химии является разработка электроуправляемых устройств, таких как сенсоры, актуаторы, органические электронные механизмы и т.п. При изготовлении такого рода систем актуальная задача состоит в получении пленочных набухающих, но не растворимых в воде, материалов. Самым используемым в настоящее время электропроводящим полимером является полианилин, которые не набухают в воде, а также является жесткоцепным полимером с крайне низкой пленкообразующей способностью.

Таким образом, совмещая хитозан с полианилином можно предполагать получение композиции, обладающей одновременно электроактивностью, способностью к набуханию, механической прочностью и эластичностью. Использование смесевых композиций хитозана с полианилином затруднено, ввиду отсутствия общего растворителя и образования мелкодисперсных неоднородностей полианилина в пленке хитозана. Нами были исследованы сополимеры и смесевые композиции с использованием сополимера хитозана с полианилином, как компатибилизатора на механические, структурные, теплофизические и электрические свойства. Было выявлено, что пленки содержащие сополимер были более однородны, обладали лучшей электропроводимостью и механическими свойствами по сравнению с смесевыми композициями хитозан-полианилин.

Синтез мультиметакрилат-сополимеров метакриловой кислоты с контролируемым биоразложением для таргетной доставки противоопухолевых лекарственных средств

Чичаров А.А., Власова А.О., Зайцев С.Д.

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

E-mail: aleksandr.tchicharov@yandex.ru

Одними из современных направлений терапии рака является повышение селективности противоопухолевых препаратов. Этого можно добиться, используя полимерные системы адресной доставки лекарственных средств.

Полиметакрилатовая кислота является перспективным носителем лекарственных средств – со многими из них она связывается, а также сама обладает иммуномодулирующим эффектом. Известно, что наиболее безопасны и эффективны полимеры с молекулярной массой порядка 100 кДа, однако для их выведения из организма она должна быть менее 50 кДа [1]. Создать биоразлагаемую в опухолевой ткани полимерную матрицу с узким молекулярно-массовым распределением и заданными характеристиками позволяет метод RAFT-полимеризации по следующей схеме:

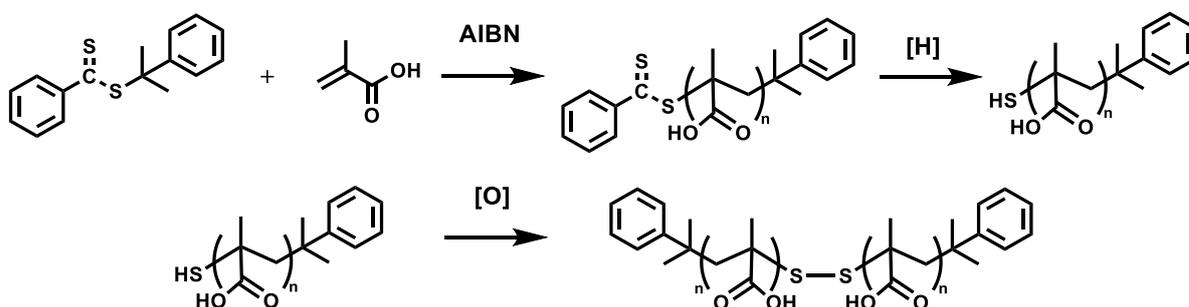


Рис. 1. Схема синтеза

Образующаяся полиметакрилатовая кислота способна связываться с такими препаратами как доксорубин, 5-фторурацил и цис-платин, высвобождая их в больных тканях с пониженным pH, а дисульфидная связь – разрываться под действием кофермента глутатиона, концентрация которого в опухолевых клетках увеличена.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 23-13-00342).

Список литературы

[1] Zhukova O.V., Arkhipova E.V. // *Molecules*. 2021. V. 26. № 16. P. 4855.

Синтез сшитых гелевых носителей лекарственных средств на основе декстрана и изучение влияния их реологических свойств на динамику выделения модельных соединений в кровотоки

Шеломенцев И.В.¹, Серегина Т.С.¹, Лукашев Н.И.¹, Дятлов В.А.^{1,2}

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

²Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: ilia.shelomentsev@gmail.com

Гелевые носители на основе биodeградируемых полисахаридов применяются в качестве основы скаффолдов и покрытий костнозамещающих материалов, используемых в восстановительной хирургии. Они позволяют решить задачу контролируемого выделения лекарств из протеза в окружающие ткани. Настоящая работа посвящена изучению влияния реологических характеристик сшитых гелей на основе декстрана на скорость высвобождения флуоресцеина в условиях, моделирующих кровоток. Сшитые полисахаридные гели получали путем химической реакции клинического кровезаменителя декстрана и эпихлоргидрина с образованием негидролизуемых мостиков различной густоты. Реологические свойства изучали с использованием реометра Rheometer MCR 302 (Anton Paar GmbH, Австрия). Определяли модуль накопления (G') и модуль потерь (G'') для гелей различной плотности. Это позволило вычислить среднюю молекулярную массу между узлами сшивки и количество сшивок на одну усредненную макромолекулу полисахарида.

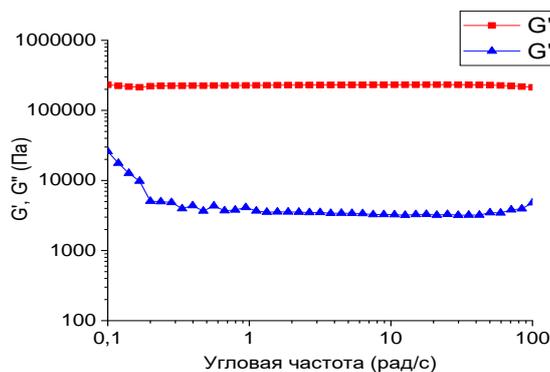


Рис. 1. Зависимость вязкоупругих свойств геля от частоты прикладываемых колебаний.

Целевой скоростью выделения физиологически активного вещества из геля является интервал от 3 до 8 суток, который соответствует периоду развития острого воспаления в месте имплантации костнозамещающего материала. Базируясь на этих данных, подбирали плотность полисахаридных гелей. Динамику выделения модельного соединения – флуоресцеина из геля определяли спектрофотометрическим методом. Полученные в ходе данной работы результаты позволяют прогнозировать и контролировать выделение физиологически активного вещества из гелевого носителя.

Различные способы сочетания полистирола в присутствии ациклических нитронов

Шоипова Ф.Х., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

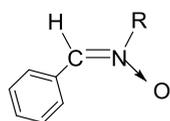
Нижний Новгород, Россия

E-mail: fatimahs@mail.ru

Контролируемая радикальная полимеризация (КРП) – эффективный способ получения широкого круга полимеров с регулируемой молекулярной массой, низкой полидисперсностью и различной функциональностью. Один из путей эффективного развития КРП заключается в осуществлении реакций сочетания на основе предварительно синтезированных полимерных фрагментов, который позволяет формировать макромолекулы различной топологии (линейные, блок-сополимеры, циклические, дендрообразные и H-образные и др.). С целью формирования высокомолекулярных алкоксиаминов (ВАА) (рис. 1), содержащих нитроксильный фрагмент в середине цепи, предложены два подхода: Atom Transfer Radical Coupling (RTA-ATRC) и Radical Trap-Assisted Activators Generated by Electron Transfer Atom Transfer Radical Coupling (RTA-AGET-ATRC). Синтез ВАА осуществляли путем сочетания бромконцевого полистирола (ПСт) в присутствии нитронов ациклической структуры (рис. 2).



Рис. 1. Структура высокомолекулярного алкоксиамина



R - Me; Bu^t; Ph

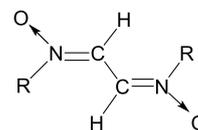


Рис. 2. Структуры ациклических спиновых ловушек: а – мононитроны, б – динитроны.

Показано, что наибольшая степень сочетания гомополистирола 0.7–0.9 реализуется в случае использования таких восстановителей, как аскорбиновая кислота и глюкоза, а также таких источников нитроксильных радикалов, как С-фенил-N-метилнитрон, С-фенил-N-трет-бутилнитрон, С,N-дифенилнитрон, N,N-ди-трет-бутилглиоксальдинитрон, N,N-дифенилглиоксальдинитрон в технологии RTA-AGET-ATRC при следующем соотношении компонентов: [ПСт]:[ПМДЭТА]:[CuBr₂]:[восстановитель]:[спиновая ловушка] = 1:5:1:1:5. В RTA-ATRC степень сочетания в случае применения аналогичных спиновых ловушек в некоторых случаях оказывается выше и варьируется от 0.7 до 1 при соотношении [ПСт]:[ПМДЭТА]:[CuBr]:[Cu]:[спиновая ловушка] = 1:5:5:5:5. В условиях термоокислительной деструкции при 130°C в среде диметилсульфоксида продукты сочетания полистирола распадаются до макромолекул исходной молекулярной массы, что подтверждает формирование ВАА с нитроксильным фрагментом внутри полимерной цепи с использованием выбранных технологий.

Фото- и электролюминесцентные свойства новых сополимеров флуорена и дикарбонитрильных производных фенантрена и стильбена

Якиманский А.А.¹, Каскевич К.И.¹, Кашина А.В.¹, Чулкова Т.Г.¹,
Лыпенко Д.А.², Якиманский А.В.¹

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
Москва, Россия

E-mail: yakimanskii@gmail.com

Сополифлуорены выделяются среди π -сопряженных полимеров благодаря своим фото- и электролюминесцентным свойствам и стабильности [1, 2]. В основную цепь полимера можно включать фрагменты с донорными, акцепторными, или транспортными свойствами, и создавать системы с заданными параметрами для ОСИД и хемосенсоров. Дикарбонитрильные производные стильбена и фенантрена интересны в этой роли, так как наличие сильного акцептора электронной плотности позволяет добиться частичного или полного переноса заряда и значительного Стоксова сдвига люминесценции.

По реакции поликонденсации по Сузуки мы получили серию сополимеров 9,9-диоктилфлуорена и ряда дикарбонитрильных производных стильбена и фенантрена (Рис. 1). Мы изучили влияние количества вводимых сомономеров на характер фотолюминесценции растворов и пленок полимеров и их электролюминесцентные свойства.

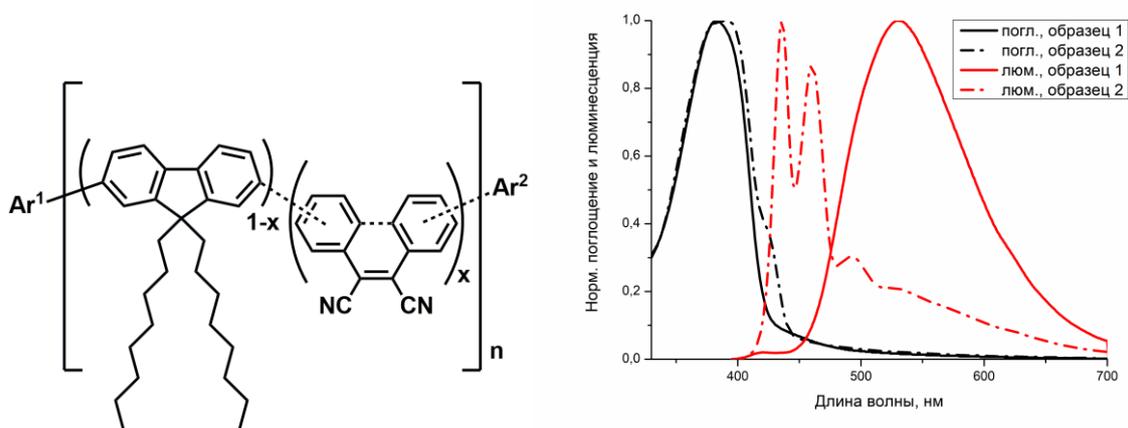


Рис. 1. Структура сополифлуоренов и характерный вид спектров поглощения/люминесценции пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-43-00060).

Список литературы

- [1] Simonova M., Yakimansky A.V., *et al.* // *Materials Today Chemistry* 22. 2021. 100553.
[2] Carbas B. // *Polymer* 254, 2022. 125040.

Полимеризация циклического пропиленоксалата

Якимов Н.П., Фомин Е.О., Мелик-Нубаров Н.С.

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

E-mail: nikolai.iakimov@chemistry.msu.ru

Одним из важнейших направлений биомедицинских исследований является разработка новых систем для доставки лекарств. Их использование позволяет повысить эффективность терапии и подавить многие негативные побочные процессы. В последнее время огромное внимание уделяется системам для доставки лекарств на основе биоразлагаемых полимеров, образующих в водной среде мицеллы, полимерные наночастицы или везикулы. Одним из перспективных классов биodeградируемых полимеров для доставки лекарств являются полиоксалаты, которые могут быть получены в результате поликонденсационных или полимеризационных процессов. Получение полиоксалатов в ходе полимеризации изучено крайне слабо несмотря на потенциальную возможность синтеза полимеров, обладающих различной архитектурой и узким ММР. В литературе имеется лишь несколько упоминаний о принципиальной возможности синтеза полиоксалатов из циклических мономеров под действием кислот Льюиса. В настоящей работе была изучена полимеризация пропиленоксалата под действием октаноата олова. Циклический пропиленоксалат синтезировали по реакции между пропиленгликолем и оксалилхлоридом с последующей деполимеризацией высокомолекулярного продукта. Полимеризацию пропиленоксалата проводили в расплаве при 100 °С. В ходе процесса наблюдалось выделение белого осадка. С помощью рентгенофазового анализа и термогравиметрии было установлено, что выпадающий осадок – оксалат олова (II). Анализ органических продуктов реакции при помощи гелъпроникающей хроматографии и спектроскопии ЯМР показал, что равновесная конверсия мономера при 100 °С составляет 96.2 %, а молекулярная масса полимеров, полученных без добавления в систему инициатора, достигает значений 10 кДа при индексе полидисперсности около 2. Кроме того, оказалось, что в ходе полимеризации образуется значительное количество олигомеров, которые, согласно данным масс-спектрометрии MALDI-TOF, имеют циклическую структуру. При этом подавляющее большинство линейных молекул содержат две концевые гидроксильные группы. Добавление в реакционную смесь бензилового спирта в качестве инициатора приводит к закономерному снижению молекулярной массы получаемых полимеров. Таким образом, в рамках данной работы была установлена структура основных продуктов полимеризации пропиленоксалата под действием октаноата олова, оценена равновесная конверсия полимеризации при 100 °С и показана принципиальная возможность контроля молекулярной массы получаемых полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-23-00119).

СЕКЦИЯ 3. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Study of the specific surface of CoFe_2O_4 nanoparticles obtained by the sol-gel combustion method

Azimova G.R.

*Catalysis and Inorganic Chemistry Institute of the Ministry of Science and Education,
Baku, Azerbaijan*

E-mail: ezimova2015@gmail.com

Currently, the sol-gel combustion method is the main among the methods of obtaining highly dispersed materials. One of the main advantages of the sol-gel combustion method is that a sol is formed when the initial components pass into a homogeneous solution, and then the sol turns into a gel as a result of hydrolysis and condensation processes [1-2]. In the sol-gel combustion process, organic reagents play the role of both a complexing agent and a fuel.

The salts $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were used as precursors for the synthesis of cobalt ferrite. Organic reagent is citric acid. Aqueous solutions of calculated amounts of salts and organic reagent were stirred on a heated magnetic stirrer for 1 hour, then stirring was continued at room temperature until a gel was formed, which was then heated in a drying cabinet, igniting at a temperature of 175-200°C to form a powder.

The specific surface area of the samples was determined by low-temperature nitrogen adsorption using the BET method on a SORBI-MS device (ZAO META, Russia). Table 1 shows the specific surface area values of Co-Fe catalyst samples synthesized in different ratios.

Table 1. Specific surface area values of Co-Fe catalyst samples synthesized by sol-gel combustion method

Catalyst	Specific surface area, m^2/g
Co:Fe=1:2	12
Co:Fe=1:1	26
Co:Fe=2:1	28

References

- [1] Vijay V.D., Kurade S.K., Keshav S.B. // Internatinal Journal of Latest Technology in Engineering. 2016. V 5. P. 34-39.
 [2] Ateia E.E., El-Bassuony A.A., Soliman F.S. // Journal of Materials Science. Materials in Electronics. 2017. V 28. P. 241-249.

Вольтамперометрическое определение метамизола натрия и пара-ацетиламинофенола на электроде, модифицированном пленкой из поли-3,4-этилендиокситиофена и оксида графена

*Акбашева А.М., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.
Казанский (Приволжский) Федеральный Университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
E-mail: akbashevaalina@yandex.ru*

Химически модифицированные электроды (ХМЭ) широко используются для разработки высокочувствительных и селективных способов определения органических соединений, в том числе биологически активных. Одним из методов получения ХМЭ является иммобилизация электронпроводящих полимерных пленок (ЭПП) на поверхности графитовых электродов, благодаря высокой электропроводности и скорости электронного переноса, что приводит к улучшению аналитических и метрологических характеристик таких электродов. Комбинация из полимерной пленки поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) и восстановленного оксида графена (ВОГ) может обеспечить покрытие с высокой проводимостью и низким сопротивлением, что может быть использовано при проведении электрохимического анализа.

В настоящей работе изучено электроокисление метамизола натрия (анальгин) и *para*-ацетиламинофенола (парацетамол) на стеклоуглеродном электроде (СУ), модифицированном пленкой из ПЭДОТ с включенным восстановленным оксидом графена (ВОГ-ПЭДОТ-СУ) с целью разработки селективного высокочувствительного способа их определения.

На анодной ветви циклической вольтамперограммы в присутствии метамизола натрия и *para*-ацетиламинофенола на ВОГ-ПЭДОТ-СУ электроде на фоне 0.1 М серной кислоты регистрируется два хорошо выраженных пика при $E = +0.5$ В и при $E = +0.7$ В. Разность потенциалов окисления обоих субстратов составляет 200 мВ, что является необходимым условием для многокомпонентного анализа. Установлены условия иммобилизации композитной пленки ВОГ-ПЭДОТ (область потенциалов и продолжительность анодной полимеризации ЭДОТ, количество нанесенной суспензии оксида графена, а также электрохимические условия восстановления оксида графена) при которых регистрируются наилучшие электрохимические характеристики окисления метамизола натрия и *para*-ацетиламинофенола.

На основе полученных экспериментальных данных разработан способ селективного вольтамперометрического определения метамизола натрия и *para*-ацетиламинофенола при совместном присутствии с использованием разработанного электрода ВОГ-ПЭДОТ-СУ на фоне 0.1 М серной кислоты. Нижняя граница определяемых содержаний аналитов составляет 5×10^{-7} М.

Электронные спектры поглощения смешанных хлорогидроксикомплексов золота(III)

Акулинина А.А., Рошин И.С., Пименов О.А., Гамов Г.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
Россия

E-mail: akulininaiy@gmail.com

Комплексные соединения золота(III) обладают ценными свойствами. В частности, плоскоквадратные комплексы золота(III) с неорганическими либо органическими лигандами аналогичны по структуре и электронному строению соединениям платины(II) (например, цисплатину) и могут рассматриваться как потенциальные противоопухолевые препараты. Исходным соединением для синтеза различных комплексов золота(III) зачастую служит $[\text{AuCl}_4]^-$, который, в зависимости от pH среды и наличия хлорид-ионов, может гидролизаться. Степень гидролиза влияет на химическую активность $[\text{AuCl}_4]^-$ и его электронный спектр поглощения. Цель данной работы – установить причину изменений в ЭСП $[\text{AuCl}_4]^-$ при постепенном замещении ионов Cl^- на OH^- . Для решения поставленной задачи были проведены квантовохимические расчеты геометрии и электронных спектров комплексов золота(III) (DFT, CAM-B3LYP/ECRP60MDF (Au) / cc-pVTZ (Cl, O, H), результаты которых сопоставлялись с экспериментальными спектрами поглощения (рис. 1).

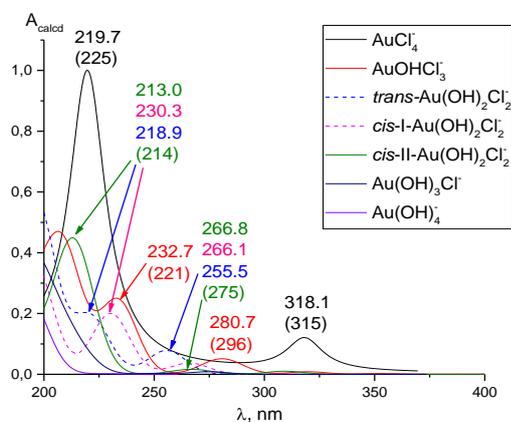


Рис. 1. Расчетные ЭСП различных комплексов Au^{3+} . В скобках указаны экспериментальные величины максимумов поглощения

Установлено, что $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ могут существовать в виде *цис*, *транс*-изомеров, причем, *цис*-изомер образует два конформера.

При замещении ионов Cl^- на OH^- в расчетных спектрах отмечен гипсохромный сдвиг длинноволнового максимума поглощения комплекса, что согласуется с экспериментальными результатами. Это связано с уменьшением переноса заряда в комплексе с хлорид-ионов на ион золота(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10009, <https://rscf.ru/project/22-73-10009/>).

Активированный синтез шпинельных соединений

Артюшин А.С., Косенко Н.Ф., Филатова Н.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: artyushin_as@mail.ru

В настоящее время разработка и производство новых материалов на основе оксидов металлов, в том числе шпинелей, является весьма актуальным вследствие их обширного и уникального комплекса свойств, включающего в себя высокую механическую прочность и твердость, стойкость к агрессивным средам и высоким температурам и др. Возможная вариация состава подобных соединений за счет допирования другими катионами расширяет возможности их применения во многих областях промышленности. Перспективность шпинелей в сочетании с относительной доступностью материалов и реактивов для их получения уже долгое время привлекают внимание многих исследователей. Разработано множество способов синтеза, опробованы различные виды прекурсоров и методик предварительной обработки. Такие виды обработки, как механический и микроволновый, интенсивно исследуются, поскольку перспективны для применения в целях ускорения твердофазных процессов, в первую очередь высокотемпературных. Для сравнения реакционной способности алюмосодержащих прекурсоров была выбрана реакция образования одной из шпинелей – никельалюминатной NiAl_2O_4 . В работе использовали различные соединения никеля и алюминия (оксиды, гидроксиды, нитраты). Оксидные прекурсоры реагировали медленнее, чем гидроксиды и соли, особенно это характерно для малоактивного корунда. Во время пиролиза гидроксидов и нитратов вещества находились в активном состоянии из-за появляющихся напряжений и последующей перестройки кристаллической решетки (эффект Хэдвалла). Механическую обработку осуществляли в планетарной и шаро-кольцевой мельницах. Микроволновая или механическая обработка ударного типа позволяла осуществлять основную часть термоллиза на подготовительной стадии, таким образом, соединения подходили к обжигу в активной форме. Комбинированный метод, состоящий из механической обработки смеси нитратов никеля и алюминия в планетарной мельнице с последующим обжигом в термической печи, был признан наиболее эффективным, так как он позволял получить практически однофазный продукт. Полученные данные показали, что максимальный выход шпинели был получен при использовании нитратов Ni и Al как прекурсоров. Любой вид их активации повышал выход продукта до 81–100 %. Вероятно, это связано с высокой степенью гидратации исходных нитратов, поэтому предварительная обработка приводила к значительным изменениям в структурах соединений в ходе удаления воды. Интенсивная механическая обработка в планетарной мельнице была наиболее эффективной для всех смесей. При ударном воздействии накапливалось большое количество вакансий, включая те, которые появлялись при дегидратации.

Новые смешаннокатионные селенит-хлориды: поиск и синтез

Астахов Н.В.¹, Бердонос П.С.^{1,2}

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

²НИТУ «МИСус», Москва, Россия

E-mail: nickavit@yandex.ru

Низкоразмерные структуры – вещества, в кристаллической решетке которой можно выделить подсистему пониженной размерности. Если в этой подсистеме использовать магнитные катионы, а матрицу оставить не магнитной, то возможно проявление экзотических свойств, привлекающее внимание ученых из лабораторий со всего мира. Такие соединения представляют не только фундаментальный интерес, из-за сходства их физики с поведением сверххолодных газов и сверхпроводников, но и также высказывается потенциальное их применение в квантовых компьютерах [1]. Особый интерес неорганический синтез фаз с заданной топологией магнитной подсистемы. Имеющийся литературный материал и DFT расчеты пока не позволяют проводить такие работы. В связи с этим стоит задача расширения числа соединений для прослеживания взаимосвязи химический состав – кристаллическая структура – магнитные свойства, для выявления подходов к направленному синтезу. Примерами соединений в структурах которых можно ожидать наличие магнитной подсистемы пониженной размерности являются фазы стехиометрии $A_2B(SeO_3)_2Cl_2$, где $A = \text{ЩЗМ}$ или Pb^{2+} , а также фаза состава $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$. Выбор таких фаз объясняется наличием в них селенитной группы, понижающей кристаллохимическую размерностей системы, благодаря наличию неподеленной стереохимически активной пары электронов. В данной работе твердофазным синтезом в ампулах нами получены $Sr_2Mn(SeO_3)_2Cl_2$, $Ba_2Ni(SeO_3)_2Cl_2$, $Ba_2Cu(SeO_3)_2Cl_2$, $Pb_2Cu(SeO_3)_2Cl_2$, а также для изучена возможность замещения свинца на стронций и барий в структуре $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$.

В результате работы показано, что оптимальная температура для получения новых фаз составляет от 440°C до 670°C в зависимости от состава. Кристаллические структуры были решены методом аналогии с известными и параметры уточнены методом Ритвельда, а также на монокристаллах. Установлено, что новые фазы кристаллизуются в разных структурных типах. Новые соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, термического анализа и другими. Для $Sr_2Mn(SeO_3)_2Cl_2$ проведена первичная диагностика магнитных свойств, которая подтверждает наличие низкоразмерной магнитной подсистемы в этом соединении.

Список литературы

[1] Mishra, S., Catarina, G., Wu, F. et al. // Nature. 2021. Vol. 598,7880. P. 287-292.

Флуориметрическое определение антибиотиков тетрациклинового ряда в продуктах животноводства

Бабылунгэ В.Б., Танкова А.В., Окина Е.В.

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия
Email: babylvi1103@gmail.com

В настоящее время продукты животноводства загрязняются антибиотиками тетрациклинового ряда, применяемыми для лечения животных, ускорения их роста, улучшения качества и сохранности кормов. Их токсичность действия при регулярном поступлении в организм человека с пищевыми продуктами может вызвать аллергические реакции, дисбактериоз и т.д. Поэтому актуальной задачей является разработка высокочувствительных, экспрессных и доступных методик определения остаточных концентраций антибиотиков в продуктах животноводства. Основными методами анализа антибиотиков в пищевых продуктах, в частности мяса, являются высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), УФ- и масс-спектрометрия [1, 2].

В настоящей работе изучены люминесцентные характеристики антибиотиков тетрациклинового ряда в широком интервале концентраций 10^{-6} – 10^{-10} моль/л. Для увеличения интенсивности флуоресценции и повышения чувствительности метода проведено окисление тетрациклина и доксициклина концентрированной серной кислотой, а также взаимодействие с горячим раствором щелочи с образованием флуоресцирующих комплексов с эмиссией флуоресценции при 390 нм и 395 нм соответственно. Получены оптимальные условия проведения анализа: время образования люминесцирующего соединения (10 мин для тетрациклина, 40 мин для доксициклина), температура раствора. Исследованы градуировочные зависимости изученных антибиотиков в пределах ПДК. На основе мясной вытяжки были изучены модельные растворы с изученными антибиотиками по методу «введено-найден».

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского национального исследовательского университета им Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

Список литературы

- [1] ГОСТ Р 53601-2009. Метод определения остаточного содержания антибиотиков тетрациклиновой группы с помощью высокоэффективной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором. – Введ. 01.01.2011. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2010 – 11 с.
- [2] Е.В. Зайко, О.А. Кузнецова, Д.С. Батаева, М.А. Грудистова // Все о мясе. – 2020. – № 5. – С. 56-60.

Структурные особенности и фотокаталитические свойства фаз Диона-Яacobсона состава $A'BiNaNb_3O_{10}$ ($A' = Cs, Rb, H, K$)

Барыкин А.В., Тонконог А.Д., Крашенинникова О.В., Сыров Е.В.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 Email: manton97@gmail.com

Фазы Диона – Яacobсона представляют собой неорганические слоистые перовскиты с общей формулой $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, где $A' = (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, H^+, Ag^+, NH_4^+, CuCl^+, FeCl^+)$ $A = (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Bi^{3+}, Na^+, Ln^{3+})$ и $B = (Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}, Mn^{4+})$. Данные соединения вызывают особый интерес благодаря своим фотокаталитическим свойствам в реакциях разложения воды и органических соединений под действием УФ излучения. Уникальная слоистая структура перовскитов способствует замещению катионов межслойного пространства на другие путем ионообменных реакций с образованием новых метастабильных фаз.

В ходе работы были синтезированы фазы составов $RbBiNaNb_3O_{10}$ и $CsBiNaNb_3O_{10}$ путем высокотемпературного твердофазного синтеза. Фазы $KBiNaNb_3O_{10}$ и $HBiNaNb_3O_{10}$ были получены методом ионообменных реакций из исходных рубидиевых и цезиевых фаз. Для полученных соединений указанного состава было проведено уточнение кристаллической структуры методом Ритвильда. Цезий и калий-содержащие образцы кристаллизуются в ромбической сингонии с пространственными группами $R\bar{3}m$ и $Cmcm$, тогда как для рубидий содержащего соединения характерна тетрагональная сингония с пространственной группой $P4/mmm$. Термическая устойчивость и содержание кристаллизационной воды полученных соединений были исследованы методами ДТА и ТГА в интервале температур 298–1273 К. Установлено, что протонированная форма содержит кристаллизационную воду и разлагается при температурах 637–647 К тем временем как остальные фазы термически стабильны.

Для всех полученных соединений была измерена оптическая ширина запрещенной зоны, рассчитаны потенциалы границ валентной зоны и зоны проводимости. Из этих данных можно сделать вывод, что, теоретически, все полученные материалы могут быть использованы в качестве фотокатализаторов. Фотокаталитическая активность полученных соединений была исследована по степени разложения метиленового синего под действием постоянного двухчасового источника УФ-излучения. Данный краситель применяется в качестве модели органического загрязнителя. Среди всех фаз калиевые соединения показали наилучшую степень разложения метиленового синего.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

Новые данные о кристаллохимии восьмиводных сульфатов редкоземельных элементов с общей формулой $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$

Вайтиева Ю.А.¹, Иванов С.А.², Чаркин Д.О.^{1,2}, Аксенов С.М.¹

¹ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

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

E-mail: aks.crys@gmail.com

Сульфаты редкоземельных элементов представляют большой интерес благодаря широкому структурному разнообразию [1], а различные редкоземельные ионы определяют их потенциальные оптические и каталитические свойства. В настоящее время среди простых сульфатов редкоземельных элементов с общей формулой $Ln_{2m}(SO_4)_m \cdot nH_2O$ известны одно- ($n = 1$), трех- ($n = 3$), четырех- ($n = 4$), пяти- ($n = 5$), восьми- ($n = 8$) и девятиводные ($n = 9$) представители, (параметры элементарных ячеек $a \sim 13.4\text{--}13.7$, $b \sim 6.6\text{--}6.9$, $c \sim 18.0\text{--}18.5$ Å, $\beta \sim 102.1\text{--}103.1^\circ$; пр. гр. $C2/c$). В данной работе методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии нами были изучены представители с $Ln = Ce\text{--}Nd$ и $Sm\text{--}Lu$, Y. Их основу составляют электронейтральные гетерополиэдрические слои $\infty^2\{Ln_2(H_2O)_8(SO_4)_3\}$, образованные изолированными $Ln\phi_8$ -полиэдрами ($\phi = O^{2-}, H_2O^0$), которые объединяются $[SO_4]$ -тетраэдрами через общие кислородные вершины (рис. 1(а)). Объемы элементарных ячеек изученных соединений уменьшаются с увеличением порядкового номера редкоземельных элементов, что хорошо коррелирует с лантаноидным сжатием, которому соответствует уменьшение объема $Ln\phi_8$ -полиэдров (рис. 1(б)) и средних расстояний $Ln\text{--}\phi_8$ от 2.401 Å для Ce^{3+} до 2.321 Å для Lu^{3+} .

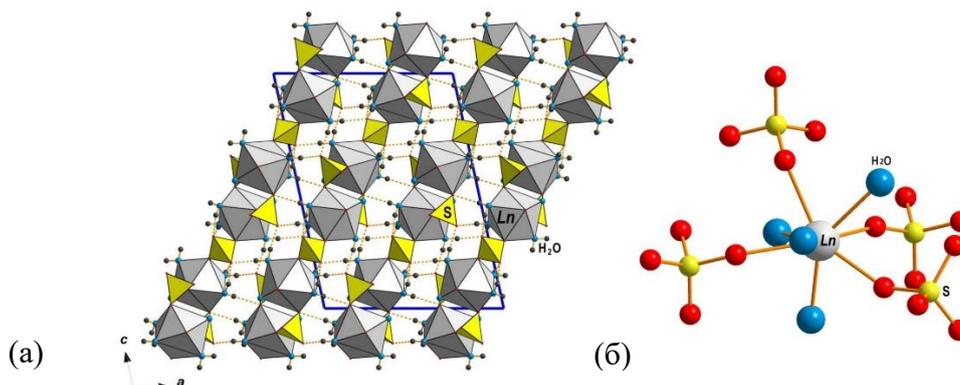


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры соединений с общей формулой $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ($Ln = Ce\text{--}Nd$ и $Sm\text{--}Lu$, Y) (а), координационное окружение $Ln\phi_8$ -полиэдров в кристаллических структурах соединений с общей формулой $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (№ 20-77-10065-П).

Список литературы

[1] Расцветаева Р.К., Пуцаровский Д.Ю. // Итоги науки и техники, серия «Кристаллохимия». 1989. Т. 23. С. 172.

Разработка, синтез и изучение свойств потенциальных пигментов апатитового типа

Васильева А.А.¹, Казаковцев С.А.¹, Егорихина М.Н.², Алейник Д.Я.², Буланов Е.Н.¹

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

² Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород, Россия

E-mail: vasileva_anastasia_94@list.ru

Принимая во внимание дефицит синих и зеленых неорганических веществ, являющимися цветостабильными, нетоксичными и безвредными для окружающей среды, легко синтезируемыми из доступного сырья, мы осознали необходимость разработки новых синих и зеленых неорганических пигментов.

На сегодняшний день с уверенностью можно отметить, что соединения со структурой минерала апатита могут рассматриваться в качестве основы функциональных материалов. Высокая изоморфная емкость как по катиону, так и по аниону, высокая химическая, термическая устойчивости обусловила их применение в медицине в роли биосовместимых и биорезорбируемых материалов, агентов для доставки лекарств; в роли сорбентов, катализаторов и др. Относительно недавно открытое новое направление апатитоподобных материалов в качестве неорганических пигментов имеют значительные пробелы в изучении их свойств и структуры. Большое количество литературных источников сообщает, что апатитоподобные соединения малотоксичны и биосовместимы, а при легировании некоторыми элементами даже могут обладать антибактериальными и фунгицидными свойствами [1]. В связи с чем разработка, синтез и изучение свойств новых окрашенных соединений со структурой апатита представляет фундаментальный и практический интерес для их применения в качестве малотоксичных пигментов.

В настоящей работе твердофазным методом синтезированы новые соединения апатитового типа $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4)_6\text{O}$ и $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4)_6\text{O}$, окрашенные в голубой и зеленый цвета, соответственно. Проведено комплексное исследование структуры методом Ритвельда и свойств: ЭПР, ИК-спектроскопия, СДО, цветометрия, цитотоксичность. Соединение $\text{Ca}_{10}(\text{Mn}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4)_6\text{O}$ не обладает цитотоксичностью по отношению к фибробластам человека и может быть рекомендовано в качестве пигмента, в том числе и для татуировочных чернил, и для пигментации костного цемента.

Работа выполнена в "Лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов", созданной при НОЦ "Техноплатформа2035" (проект № FSWR-2024-0002)

Разработка подходов к неdestructивному анализу фенольных соединений в подсолнечном шроте

Вершинина Ю.С., Решетникова Е.В., Колесник И.В.,

Капитанова О.О., Веселова И.А.

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

E-mail: yu.vrshn@gmail.com

Разработка простых способов оценки качества и безопасности растительного сырья является важной задачей современной аналитической химии. Методы колебательной спектроскопии, к которым относятся спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасная спектроскопия (ИК), могут обеспечить неdestructивный скрининговый анализ при определении биологически-активных веществ на разных стадиях технологического процесса без пробоподготовки и привлечения высококвалифицированного персонала.

Актуальным примером, где применение таких методов чрезвычайно востребовано, является подсолнечный шрот – вторичное растительное сырье, образующиеся в процессе производства масле, содержащее около 40% сырого протеина. На сегодняшний день его применение в пищевой промышленности все еще ограничено, в основном из-за наличия фенольных соединений (хлорогеновой, кофейной и хинной кислот), которые в условиях высоких значений pH и температуры легко окисляются и необратимо связываются с молекулами белка, придавая темно-зеленое окрашивание и горьковатый вкус конечному продукту [1].

В ходе работы выяснено, что проведение анализа фенольных соединений в матрице шрота методом КР невозможно без специальных приемов из-за высокого фонового сигнала от матрицы исследуемого образца. При этом этот метод можно использовать для определения указанных соединений в основном продукте переработки шрота – белковом изоляте. Для определения фенольных соединений методом ИК-спектроскопии получили индивидуальные спектры трех фенольных кислот, определили их характеристические линии и построили градуировочные зависимости, в интервале от 0,5 до 10 % наблюдали линейные зависимости для хлорогеновой и кофейной кислот. В качестве контроля использовали два спектрофотометрических метода для определения общего содержания фенольных соединений – методы Берлинской Лазури и Фолина-Чокальтеу.

Работа выполнена при финансовой поддержке инновационного центра ООО «Бирюч-НТ» (договор № 16112020-1).

Список литературы

[1] González-Pérez S., Vereijken J.M. // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2007. Vol. 87. P. 2173–2191.

Аэрозольное микроэкстракционное концентрирование примесей из воздуха с ультразвуковым диспергированием экстрагента

Мосягин П.В., Виницкий Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: vinitskyleonid@inbox.ru

На данный момент аттестованные методики анализа воздуха основаны на классической твердофазной экстракции. Традиционные способы сорбционного концентрирования примесей из воздуха обладают рядом существенных недостатков: множество типов сорбентов с разной сложностью их подготовки и высокой стоимостью, эффект «памяти» сорбента, потери при десорбции, низкая экспрессность пробоподготовки.

В данной работе предложен новый метод концентрирования примесей из воздуха, устраняющий описанные недостатки. Предлагаемый подход основан на пробоотборе воздуха и одновременном концентрировании аналитов из воздуха с применением аэрозольной микроэкстракции с ультразвуковым диспергированием экстрагента в разработанной установке. В устройстве происходит УЗ-образование аэрозольных частиц экстрагента в анализируемой пробе воздуха с последующим разрушением аэрозоля по принципу аппаратов, функционирующих на базе инерционных механизмов очистки с агрегированием фазы экстракта. Дальнейший анализ экстракта проводился методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

В исследовании в роли загрязняющих примесей в атмосферном воздухе рассматривались такие ароматические углеводороды, как бензол, толуол, ксилолы, этилбензол в малых концентрациях. В качестве экстрагента наиболее эффективными показали себя алканы от C_8 до C_{12} , обладающие низкой летучестью, относительно высокой вязкостью и низким поверхностным натяжением, благодаря чему удавалось создавать мелкодисперсный аэрозоль. Разработанная технология позволила осуществлять анализ большего объема воздуха, реализовать бóльшие коэффициенты концентрирования и меньшие пределы обнаружения аналитов, чем в классических методах. Конструкция установки способствует полной минимизации потерь аналитов при пробоподготовке благодаря проведению всех процессов внутри системы. Количество образующегося в установке экстракта соответствует объемам, дозируемых в инжектор газового хроматограф, обеспечивая оптимальное сочетание с такими высокочувствительными методами анализа, как газовая хроматография и хромато-масс-спектрометрия. Предложенный подход позволил значительно повысить экспрессность проведения отбора и подготовки проб при анализе воздуха.

Определение оптимальных условий синтеза твердых растворов на основе циркона, содержащих церий, с применением механоактивации

Виноградов В.Ю., Калинин А.М.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия
E-mail: v.vinogradov@ksc.ru*

В данной работе исследовано влияние различных параметров синтеза на получение твёрдых растворов на основе циркона с применением механоактивации и определены оптимальные условия механохимического синтеза данных растворов с изоморфными примесями. Циркон перспективен для применения в качестве керамической иммобилизационной матрицы, т. к. обладает высокими показателями устойчивости и физико-химическими особенностями [1–3]. Основные технические параметры разрабатываемых матриц на основе твердых растворов циркона в основном связаны с разработкой метода получения циркона, допированного металлами с применением механоактивации (МА).

Ранее твердофазным методом с применением МА нами были синтезированы Се–содержащие твердые растворы на основе циркона при мольном отношении $\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{CeO}_2$ в композиции 1,00:0,95:0,05 [4].

В настоящей работе для получения церий содержащих твердых растворов на основе циркона был использован двухстадийный твердофазный синтез с применением МА исходной смеси $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ с м.о. $\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{CeO}_2 = 1:(0,9-1,2):0,1$ проводили в лабораторной центробежно–планетарной мельнице АГО–2 в течение 10 минут при центробежном факторе 40 g. Механоактивированные смеси прокаливались в печи Carbolite RHF 1600 при различных температурах в диапазоне от 1200 °С до 1500 °С течение 3 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре Rigaku Miniflex–600. Установлено, что предложенный простой и безотходный способ синтеза композиций $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4$ позволяет получить керамические матрицы при более низких температурах, чем в известных способах. При этом минимальное содержание непрореагировавшего CeO_2 наблюдается при мольном соотношении в исходной шихте $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1:1,2:0,1$ после прокаливания в интервале температур 1200–1300 °С.

Список литературы

- [1] Головин И.Ю., Кузнецов Д.Г., Васюков В.М., Шуклинов А.В., Коренков В.В., Григорьев И.П., Столяров А.А. // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. № 6. С. 3150–3155.
- [2] Finch R., Hanchar J. // Reviews in Mineralogy and Geochemistry 2003. V. 53. №1. P. 1–25.
- [3] Shi Y., Huang X., Yan D. P. // Journal of the European Ceramic Society. 1994. V. 13. P. 113–119.
- [4] Vinogradov V.Yu., Kalinkin A.M., Kuznetsov V.Ya. // Transactions Kola Science Centre. Chemistry and Materials. Series 5. 2021. Vol. 11. №2. P. 66–71.

Исследование состава смеси комплексных полиоксометаллатов в растворах гибридными методами анализа

Волчек В.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

Новосибирск, Россия

E-mail: volchek@niic.nsc.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют уникальный класс неорганических металл-оксидных полиядерных комплексов, примечательных своим структурным многообразием и уникальными физико-химическими свойствами, что делает их перспективными в связи с потенциальным применением в областях медицины, катализа и материаловедения [1-3]. В растворах ПОМ образуют многокомпонентные смеси отрицательно заряженных комплексов, которые зачастую трудно разделить и идентифицировать из-за близости их химического поведения и отсутствия референсных данных для индивидуальных компонентов. Так, реакция самосборки фосфованадодвольфрамов $[PV_xW_{12-x}O_{40}]^{n-}$ из моноядерных оксокомплексов неселективна и приводит к образованию многокомпонентной смеси ПОМ. Для решения задач исследования процессов комплексообразования и идентификации комплексных форм в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН развиваются гибридные методы анализа, сочетающие высокоэффективную жидкостную хроматографию с атомно-эмиссионной и масс-спектрометрией (ВЭЖХ-ИСП-АЭС, ВЭЖХ-ЭСИ-МС). На ВЭЖХ-ИСП-АЭС-хроматограмме исследуемой смеси продуктов реакции комплексных ПОМ регистрируются 3 пика, содержащих вольфрам и ванадий в различных атомных соотношениях: $W/V=3$ для первого пика, $W/V=5$ для второго и $W/V=11$ для третьего, что указывает на существование трех равновесных форм, которые могут быть отнесены к анионам $[PV_3W_9O_{40}]^{6-}$, $[PV_2W_{10}O_{40}]^{5-}$ и $[PVW_{11}O_{40}]^{4-}$, соответственно. Для подтверждения правильности проведенной идентификации был применен гибридный метод ВЭЖХ-ЭСИ-МС. Зарегистрированы масс-спектры трех разделенных пиков, а также спектр подвижной фазы ВЭЖХ, что позволило исключить сигналы, принадлежащие элюентам и их аддуктам, и выделить сигналы кластерных ионов ПОМ. Комбинация гибридных методов ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС обеспечила надежную идентификацию продуктов реакции самосборки $[PV_xW_{12-x}O_{40}]^{n-}$, приводящей к образованию равновесной смеси трех химических форм $[PV_3W_9O_{40}]^{6-}$, $[PV_2W_{10}O_{40}]^{5-}$ и $[PVW_{11}O_{40}]^{4-}$ в растворе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00557, <https://rscf.ru/project/23-23-00557/>.

Список литературы

- [1] Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxomeralates. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 285 с.
- [2] Putaj P., Lefebvre F. // Coord. Chem. Rev. 2011. Т. 255. № 15–16. С. 1642-1685.
- [3] Wang S.S., Yang G.Y. // Chem. Rev. 2015. Т. 115. № 11. С. 4893-4962.

Оптическая эмиссионная диагностика при синтезе тонких пленок GaSe

Мочалов Л.А.¹, Кудряшов М.А.^{1,2}, Прохоров И.О.^{1,2}, Вшивцев М.А.^{1,2},
Слаповская Е.А.¹

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

²Нижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: mvshivtcev@mail.ru

Селен является элементом с самой высокой работой выхода, и по этой причине он очень привлекателен для электронных и оптоэлектронных задач, связанных с переносом дырок. Возможным кандидатом для создания структур является Ga, поскольку сплавы Ga-Se обладают очень интересными свойствами, такими как широкая спектральная прозрачность, высокие нелинейные коэффициенты и большая оптическая щель. В данной работе показана возможность синтеза тонких пленок методом плазмохимического осаждения.

Галлий и селен с чистотой 6N загружали в печи и нагревали до температур 850 °С и 175 °С соответственно. Мощность плазмохимического разряда во время синтеза варьировалась от 30 до 70 Вт. Общее давление в системе во время экспериментов поддерживалось постоянным 0.1 Торр. Оптические эмиссионные спектры плазменного разряда смесей Ar-Se, Ar-Ga и Ar-Ga-Se при мощности генератора 50 Вт представлены на рисунке 1. Анализируя оптические эмиссионные спектры с учетом того, что Se₆ и Se₂ являются термодинамически предпочтительными формами существования селена в газовой фазе, крекинг агломератов селена происходит в плазме под воздействием электронов по следующим реакциям:

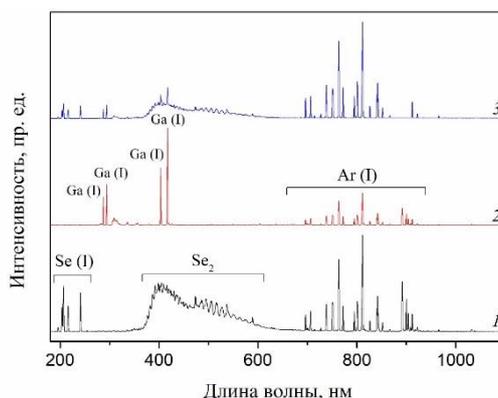


Рис.1. Эмиссионные спектры смесей: 1 – Ar-Se, 2 – Ar-Ga, 3 – Ar-Ga-Se

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-19-20081, <https://rscf.ru/project/22-19-20081/>.

Химические равновесия с участием тетрахлоаурата(III) в водных растворах ДНК и белков

Завалишин М.Н.¹, Яруллин Д.Н.¹, Белов К.В.², Ходов И.А.², Гамов Г.А.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

E-mail: ggamov@isuct.ru

Комплексы золота(III) изоструктурны и изоэлектронны комплексам платины(II), в частности, цисплатину. По этой причине, соединения Au³⁺ часто рассматриваются как многообещающая альтернатива препаратам платины в качестве противоопухолевых и антимикробных средств [1]. Известно, как минимум, два механизма биологического действия комплексов золота(III): связывание с ДНК, препятствующее нормальной репликации, и ингибирование ферментов (как правило, содержащих атомы серы или селена в активном сайте, например, тиоредоксин редуктазы [2]). Поскольку ионы золота(III) в водном растворе гидролитически неустойчивы и склонны к восстановлению до золота(0), для разработки фармпрепаратов на основе Au³⁺ необходимо использовать лиганды, стабилизирующие металл. При этом необходимо учитывать, что такие комплексы должны быть достаточно устойчивы, чтобы не распасться раньше необходимого срока, в плазме крови при взаимодействии с транспортными белками, и достаточно легко диссоциировать внутри клетки, чтобы высвободить ион золота(III), который далее взаимодействует с ДНК (по аналогии с механизмом действия цисплатина [3]). Таким образом, необходимо оценить константы связывания тетрахлоаурата(III) и его частично гидролизованных форм, существующих в водном растворе, не только с органическими лигандами, но и с биологическими макромолекулами.

В настоящей работе впервые получены константы связывания [AuCl₄]⁻, [AuCl₃OH]⁻, [AuCl₂(OH)₂]⁻ с бычьим и человеческим сывороточным альбуминами, а также ДНК. При анализе химических равновесий учтен гидролиз комплексных форм золота(III), самоассоциация белка, влияние хлорид-ионов. Исследование равновесий в водных растворах альбуминов и ДНК, содержащих также комплексные формы золота(III), проводилось методами спектрофотометрии, спектрофлуориметрии, спектроскопии кругового дихроизма, ³⁵Cl и ³⁷Cl ЯМР-спектроскопии, а также с привлечением результатов квантовохимических расчетов и молекулярного докинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10009, <https://rscf.ru/project/22-73-10009/>).

Список литературы

- [1] Shaw C.F. Chemical Reviews. 1999. V. 99. P. 2589–2600
- [2] Abyar F., Tabrizi L. BioMetals. 2020. V. 33. P. 107–122
- [3] Dasari S., Bernard Tchounwou P. Eur. J. Pharmacol. 2014. V. 740. P. 364–378

Повышение фотокаталитической активности β -пирохлора CsW_2O_6 путем модификации его электронного строения

Ганов А.С., Фукина Д.Г., Сулейманов Е.В.

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

E-mail: sasha.ganov@mail.ru

Соединение CsW_2O_6 является широкозонным полупроводником при нормальных условиях и в литературе показано, что оно обладает фотокаталитической активностью в УФ в отношении реакции разложения воды. Однако интерес представляет также и разложение органических загрязнителей с целью очистки воды. Исследование его фотокаталитической активности в реакции разложение метиленового синего (МС) показало невысокую конверсию. Однако ряд модификаций в структуре может приводить к изменению электронного строения и улучшению фотокаталитических свойств (например, у CsTaWO_6 и $\text{CsTi}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_6$) [1].

В данной работе часть атомов W в CsW_2O_6 замещена на Sn^{4+} , V^{5+} , Mo^{6+} методом золь-гель синтеза. Исследование методами рентгенофазового анализа и рентгеновского микроанализа показали, что формируются ряды твердых растворов с составами $\text{CsSn}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$, $\text{CsV}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$, $\text{CsMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ ($x=0.1, 0.25, 0.5$) с кубической сингонией с пр.гр. $Fd-3m$. Замещение на атомы Mo и V приводит к значительному росту конверсии МС, а также смещению поглощения в видимый диапазон света, что связано с изменением положения края валентной зоны и дна зоны проводимости относительно потенциалов образования гидроксильных и супер кислородных радикалов.

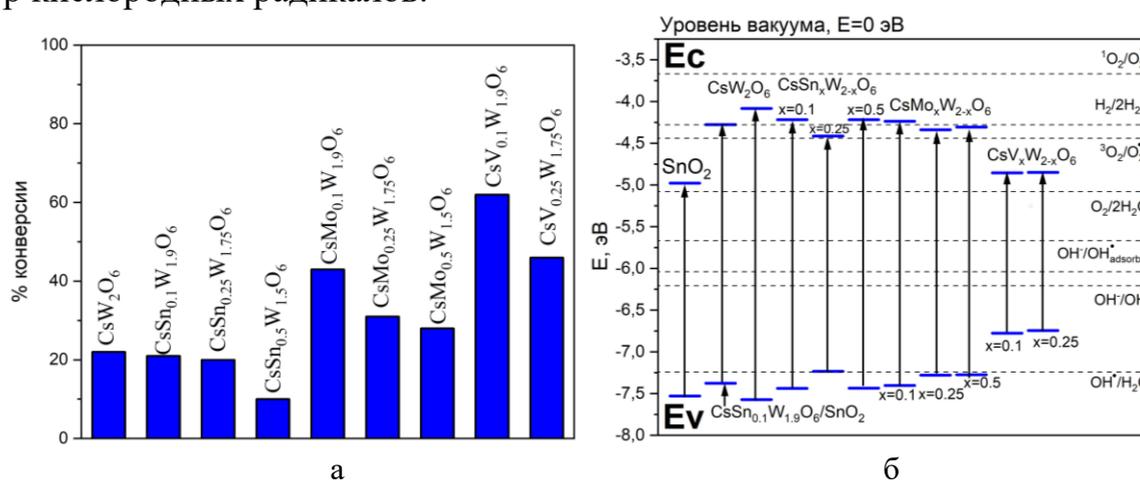


Рис. 1. Степень конверсии МС в системах $\text{CsSn}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$, $\text{CsV}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$, $\text{CsMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ ($x=0.1, 0.25, 0.5$) в УФ диапазоне за 7 часов (а) и их электронное строение (б).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание FSWR-2023-0024).

Список литературы

[1] Nakamura R., Takegami D., Melendez-Sans A. // Phys. Rev. B. 2022. V106. P. 195104.

Влияние состава титансодержащего гидросиликата на его сорбционные и фотокаталитические свойства

Гатина Э.Н.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gatina.en@iscras.ru

Важнейшей задачей химии всегда была разработка методов очистки стоков предприятий промышленного комплекса и жидких отходов от токсичных металлов, радионуклидов и органических загрязнителей. Сорбционные методы очистки более привлекают внимание ввиду простоты способа и возможности очистки от вредных примесей до требуемых предельно допустимых норм.

В последние годы в области синтеза новых сорбционных материалов усилия исследователей сосредоточены преимущественно на получении гибридных материалов [1, 2]. Синтез таких сорбентов обычно представляет собой сложный и многостадийный процесс, что ограничивает их применение в промышленности. Для сорбционных материалов немаловажным является отсутствие вторичного загрязнения из-за десорбции поглощаемых элементов. Интерес представляют сорбенты на основе алюмо- и гидросиликатов [1]. В работе были синтезированы нанометровые сорбенты на основе гидросиликата магния/никеля с различным титансодержащими добавками в массовых долях $MgO:SiO_2:Na_2TiO_3 = NiO:SiO_2:TiF_4 = 1:1/0,2$ (обозначены TiMg-НТ с добавлением Na_2TiO_3 , TiNi-НТ с добавлением TiF_4) и фазовым составом: нанотрубки $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, лизардит – нанопластины $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и $Mg(OH)_2$ для образца титансодержащего гидросиликата магния, нанотрубки $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$, монтмориллонит $Ni_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, следы TiO_2 и титанат никеля $NiTiO_3$. Наличие в составе композиционного сорбента диоксида титана и ионов титана, обеспечивает фотокаталитическое удаление загрязнителя, и небольшого количества пластинчатого монтмориллонита и лизардита, обладающего различным механизмом сорбции по сравнению с нанотрубками, обеспечивает его более высокую сорбционную способность. В работе изучены сорбционные свойства полученных образцов по отношению к органическим красителям: метиленового голубого, нейтрального красного, бриллиантового зеленого, кристаллического фиолетового. Результаты экспериментов показали, что все изученные композиционные сорбенты по сравнению с чистыми нанотрубками демонстрируют заметное повышение эффективности очистки растворов за счет синергизма (сотрудничества) всех компонентов материалов.

Работа выполнена по госзаданию ИХС (тема № 1023032900322-9-1.4.3).

Список литературы

- [1] Golubeva O.Yu., Maslennikova T.P., Ulyanova N.Yu., Dyakina M.P. // Glass Physics and Chemistry. 2014. 40(2). P. 250-255.
[2] Feng Z., Minghui Y., Ronghong L., Chunjie Y. // Environmental Science and Pollution Research. 2022. 29. P. 39557-39566.

Поиск низкоплавких составов в трехкомпонентной взаимной системе из иодидов и молибдатов лития и калия

Гниппа Е.Ю., Губанова Т.В.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: gnippa2020@mail.ru

В последнее время значительно возрос интерес к исследованию и применению фазовых диаграмм в различных областях промышленности, в связи с быстро развивающимися технологиями. Данные по исследованным системам используются при разработке технологических составов функциональных материалов [1].

Методом дифференциального термического анализа изучена трехкомпонентная взаимная система Li,K||I,MoO₄. В системе протекает реакция обмена: $K_2MoO_4 + 2LiI \rightleftharpoons Li_2MoO_4 + 2KI$ ($\Delta H^0 = -137$ кДж/моль; $\Delta G^0 = -130$ кДж/моль). Из термодинамических данных видно, что система разбивается на стабильные треугольники исходя из представлений о смещении химического равновесия в сторону стабильных солей Li₂MoO₄-KI.

Экспериментальным исследованием стабильной диагонали Li₂MoO₄-KI подтверждено разбиение квадрата трехкомпонентной взаимной системы Li, K||I,MoO₄ на два стабильных элемента LiI-Li₂MoO₄-KI и Li₂MoO₄ - KI - K₂MoO₄. Фазовая диаграмма стабильной диагонали – эвтектическая, с температурой плавления 495°C.

В двойной системе ограничения Li₂MoO₄-K₂MoO₄ отмечено образование конгруэнтного соединения D(LiKMoO₄) [2], поэтому в трехкомпонентной взаимной системе Li,K||I,MoO₄ присутствует еще одна триангулирующая секущая D-KI, кроме реакции обмена в системе возможно протекание реакции образования двойного соединения: $K_2MoO_4 + LiI \rightleftharpoons LiKMoO_4 + KI$.

Также в системе исследован стабильный элемент Li₂MoO₄-KI-K₂MoO₄, экспериментально доказано, что он включает два эвтектических квазитройных симплекса Li₂MoO₄-KI-D (493°C) и D-KI-K₂MoO₄ (550 C).

Выявленные составы низкотемпературных эвтектических сплавов трехкомпонентной взаимной системы Li,K||I,MoO₄ можно использовать в качестве справочного материала.

Список литературы

- [1] Гаркушин И.К., Дворянова Е.М., Губанова Т.В., Сухаренко М.А. Функциональные материалы: учеб.: учеб. пособие в 2-х ч. Самара: СамГТУ, 2015. Ч.1. 387 с.
- [2] Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.

Исследование свойств наночастиц оксида церия

Горячева Е.А.¹, Строкин П.Д.¹, Горячева О.А.¹, Попова Н.Р.², Горячева И.Ю.¹

¹*Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*

²*Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Москва, Россия*

E-mail: goryacheva.e.05@mail.ru

Наночастицы оксидов редкоземельных металлов обладают незначительной токсичностью по сравнению с их аналогами. Кислородная нестехиометрия нанокристаллов позволяет им участвовать в окислительно-восстановительных процессах, которые происходят в организме. Также нанокристаллы CeO₂ обладают фотолюминесценцией, что позволяет их использовать в качестве люминесцентных маркеров [1]. Однако на данный момент свойства люминесцентных наночастиц CeO₂ практически не изучены.

Нанокристаллы оксида церия получали по опубликованной методике [2] с использованием олеиновой кислоты. В процессе очистки методом осаждения полученные наночастицы разделяли на фракции. В данной работе были проанализированы гидродинамический радиус наночастиц (R_h), длина волны максимума эмиссии (λ_{max}), квантовый выход фотолюминесценции (КВ), ширина пика люминесценции на полувысоте (FWHM) люминесцентных наночастиц церия. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства полученных наночастиц CeO₂

Фракция	R_h , нм		КВ, %	λ_{max} , нм	FWHM, нм
1	51		2	485	113
2	3	51 69	2	484	116
3	24	108	2	483	110
4	3	660	2	481	103
5	4	146	1	487	96

В работе были проанализированы свойства наночастиц оксида церия (IV), полученных высокотемпературным металлоорганическим синтезом. Увеличение дисперсии по размеру и снижение КВ после очистки может быть объяснено утратой части стабилизирующего слоя с поверхности наноструктур.

Работа выполнена при финансовой поддержке данного фонда (проект № 22–63–00082).

Список литературы

- [1] 5. Krishnan A., Sreeremya T. S., Murray E., Ghosh S. // J. of colloid and interface science. 2013. V.389(1). P.16-22.
 [2] Lin H. L., Wu C. Y., Chiang R. K. //J. of colloid and interface science. 2010. V. 341(1). P. 12-17.

Изучение условий разделения и определения спиртов методом газовой хроматографии

Гриднева А.А., Мелихова Е.В.

Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия

E-mail: mev80@yandex.ru

Поскольку количество фальсификата в пищевой промышленности в настоящее время значительно возросло и к качеству выпускаемых продуктов питания предъявляют очень высокие требования, то задачи по разработке новых, а также совершенствованию имеющихся аналитических методик как никогда актуальны. Оценку качественного и количественного содержания смеси спиртов (табл.1) в образцах алкогольной продукции осуществляли на газожидкостном хроматографе «Кристалл-2000» с пламенно-ионизационным детектором и колонкой HP-FFAP 19091F-115 (неподвижная фаза – это полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой, газ-носитель – азот). В работе изучены пять температурных режимов газохроматографического определения и разделения стандартной спиртовой смеси. На основании экспериментально полученных данных выбран режим программированного повышения температуры в диапазоне 73°C – 200°C, получены градуировочные зависимости площадей пиков от концентрации смеси спиртов, рассчитана и проведена оценка метрологических характеристик методик (табл.1).

Таблица 1. Метрологические характеристики методики определения и разделения смеси спиртов ($P=0,95$, $n=3$, $R^2=0,999$)

Аналит	Уравнение градуировочной функции	Линейный диапазон, мг/л	C_{min} , мг/л	S_r
изопропанол	$y=1,01x-0,82$	6,3 – 63,0	0,042	0,006
пропанол	$y=1,29x-1,88$	6,5 – 64,5	0,033	0,006
изобутанол	$y=1,54x-2,59$	6,4 – 64,0	0,027	0,005
бутанол	$y=1,50x-1,32$	6,5 – 64,5	0,028	0,006
изоамиловый спирт	$y=1,49x-3,24$	6,5 – 64,5	0,028	0,007
амиловый спирт	$y=1,46x-2,34$	6,5 – 65,0	0,029	0,006
гептанол	$y=1,41x-3,28$	6,6 – 66,0	0,030	0,007
метанол	$y=2409,1x+0,96$	0,0001 – 0,01%	0,017%	0,007

Предложенная методика апробирована при анализе 7 образцов вино-водочной продукции. Превышение максимально допустимого уровня метанола не выявлено. Наименьшее содержание метанола отмечается в образце водки «Серебряная прохлада» (ООО «Родник и К», г. Мытищи), а наибольшее – в коньяке «Дару-Бенд» (ООО Винно-коньячный завод «КВС», г. Ессентуки).

Разделение Y-90 и Sr-90 методом восходящей бумажной хроматографии

Гурбанов М.Э., Семенищев В.С.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.

Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: gurb2012@yandex.ru

Разделение микрокомпонентов является одной из наиболее актуальных задач в современной радиохимии. Наиболее часто задачи разделения микроколичеств радионуклидов встречаются при производстве радиофармацевтических препаратов и в радиохимическом анализе. Для этого применяется широкий круг методов, включающий осаждение, ионный обмен, жидкостную экстракцию и хроматографию. Радионуклид Sr-90 ($T_{1/2} = 28,5$ лет) и его дочерний изотоп Y-90 ($T_{1/2} = 64$ часа) являются продуктами деления урана с высоким выходом. Благодаря высокой доступности и ряду интересных свойств Sr-90 и Y-90 широко применяются в технике. В частности, одной из перспективных областей применения короткоживущего Y-90 является его использование в качестве бета-активного препарата для радиотерапии онкологических заболеваний, что требует его хорошего отделения от Sr-90. В работе была изучена возможность разделения микроколичеств Y-90 и Sr-90 методом восходящей бумажной хроматографии. Каплю препарата Sr-90 с равновесным Y-90 наносили на полоску хроматографической бумаги, сушили и опускали в определенный водный раствор. При этом раствор поднимается по бумаге вверх, а разделение компонентов достигается за счет их различной подвижности в водном растворе. В качестве растворов были протестированы 1М NaCl (pH = 2,4, 5,6, 7,0, 9,6), 0,1М HCl, 0,5М CaCl₂, 0,5М щавелевая кислота и этиловый спирт (96%). По окончании хроматографии бумагу сушили, разрезали по 0,5 см и измеряли на альфа-бета-радиометре УМФ-2000. Результаты показали, что наилучшей подвижной средой для разделения Y-90 и Sr-90 является 1М NaCl с pH > 7 (рис. 1). Это можно объяснить формами состояния стронция и иттрия: в нейтральной и слабощелочной среде иттрий гидролизует и имеет существенно меньшую подвижность, чем практически негидролизированный стронций. Таким образом, бумажная хроматография перспективна для разделения микроколичеств Y-90 и Sr-90.

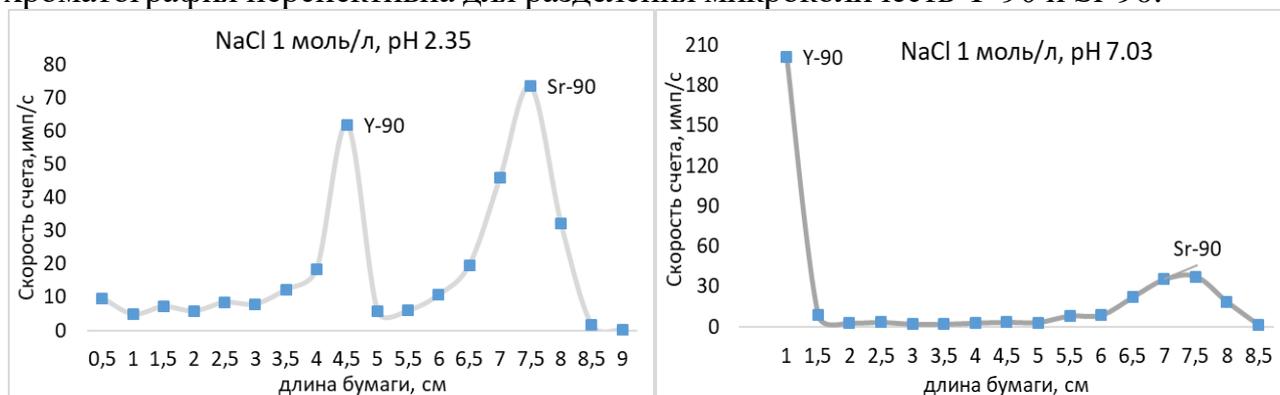


Рис. 1. Хроматограммы Sr-90/Y-90 на бумаге в растворе 1М NaCl (pH 7,03 и 2,35).

Определение флавоноидов в ворохе облепихи крушиновидной

Гуренкова А.А., Чернова А.П.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия

E-mail: aag122@tpu.ru

Облепиха крушиновидная (ягоды, ветки, листья) используется в лечебных целях с давних пор, при этом в настоящее время переработке подвергается ее плодовая часть. Ворох, обычно сжигают или выбрасывают как мусор. Однако, согласно исследованиям [1], кора и побеги облепихи крушиновидной богаты ценными биологически активными веществами, включая флавоноиды. Эти вещества обладают полезными фармакологическими свойствами, такими как противовоспалительным, кровоостанавливающим, мочегонным, а также положительно влияют на сердечно-сосудистую систему.

Целью работы является определение суммы флавоноидов спектрофотометрическим методом и отдельных флавоноидов методом ВЭЖХ в экстрактах вороха облепихи крушиновидной.

Для работы использовался ворох облепихи крушиновидной, собранный осенью 2023 года в Алтайском крае. Сырье подвергалось 3-х кратной экстракции при комнатной температуре и при 60 °С. Экстрагент - вода. Экстракты сушили в лиофильной сушке в двух технологических режимах для получения сухих экстрактов.

Определение суммы флавоноидов проводили спектрофотометрическим методом после взаимодействия с 10 % $AlCl_3$ в присутствии 10 % HCl при $\lambda = 415$ нм. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения суммы флавоноидов.

Условия экстракции	Экстракт листьев		Экстракт веток	
	40 минут, $T_{ком}$	2 ч, $T = 60$ °С	40 минут, $T_{ком}$	2 ч, $T = 60$ °С
Содержание, %	7.7 ± 0.4	9.4 ± 0.2	6.07 ± 0.32	8.6 ± 0.3

Идентификацию флавоноидов проводили на хроматографе «Милихром А-02» с обращено-фазовой колонкой. В качестве подвижной фазы выступала смесь CH_3CN и 0,04 М водного KH_2PO_4 . Элюирование проводилось в градиентном режиме (0-5 %, 0-4'; 5-20 %, 4-11'; 20-40 %, 11-22') при 25 °С со скоростью потока 0,1 cm^3/min . УФ-детектирование рутина и кверцетина проводилось при $\lambda = 255$ нм, дигидрокверцетина – при 280 нм [2].

Список литературы

- [1] Азарова О. В. // Дисс. Барнаул: АГМУ, 1998. 145 с.
[2] Верниковская Н.А. // Дисс. Краснодар: КубГУ, 2011. 187 с.

Возможности ИК-Фурье-спектроскопии в сочетании с регрессионным анализом спектральных данных для предсказания октанового числа автомобильных бензинов

Гусев А.В., Железнова Т.Ю., Казакова О.А.

Омский государственный технический университет, Омск, Россия

E-mail: o.a.kazakova@yandex.com

Октановое число (ОЧ) – показатель детонационной стойкости автомобильных бензинов. В настоящее время октановое число определяют исследовательским (ИОЧ) или моторным (МОЧ) методом с использованием одноцилиндрового двигателя. Основными недостатками такого способа определения ОЧ является длительность и трудоемкость. В связи с этим использование ИК-Фурье-спектроскопии в сочетании с математической обработкой спектральных данных для быстрой оценки детонационной стойкости автомобильного бензина представляет практический интерес [1, 2].

Целью работы является исследование возможностей ИК-Фурье спектроскопии в комбинации с методами множественной линейной регрессии (МЛР) и проекции на латентные структуры (ПЛС) для оценки ОЧ товарных автомобильных бензинов.

ИК-спектры образцов автомобильных бензинов с ИОЧ ~92 и ~95 пунктов регистрировали в области 4000-400 см⁻¹ с шагом 1,0 см⁻¹ (ИК-Фурье-спектрометр «FT-801», Россия). В качестве референтных значений ИОЧ бензинов использовали значения, взятые из паспортов качества (определены на моторной установке). Для построения предсказательных моделей обучающая выборка была сформирована случайным образом из 30-ти образцов (N=30). В случае МЛР варьировали число аналитических волновых чисел n (n=4-16) в области 850-650 см⁻¹ при N=30. ПЛС-модель была построена для той же обучающей выборки при n=1788. Для проверки адекватности математических моделей рассчитывали среднеквадратичную ошибку калибровки (RMSEC) и предсказания (RMSEP).

Результаты предсказания ИОЧ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты предсказания ИОЧ методами регрессионного анализа спектральных данных

Метод	RMSEC	RMSEP
МЛР	1,4	5,9
ПЛС	0,76	0,82

Установлено, что МЛР не обладает требуемой прогностической точностью. Метод ПЛС позволяет предсказывать ИОЧ исследуемых бензинов с обобщенной погрешностью, не превышающей 1,0 %.

Список литературы

- [1] Ibrahim E., Farooq A. // Energy Fuels. 2020. V. 34. N. 1. P. 817-826.
 [2] Wu I., Liu Y., Li X., Huang Z., Han D. // Fuel. 2022. V. 318. 123543.

Естественная метрика в пространстве элементарных ячеек

Демидов Д.Н., Князев А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: iq-aloe@mail.ru

Кристаллическая решетка химического соединения является одной из его важнейших характеристик, поэтому в ряде практических приложений (симметризация, поиск в кристаллографических базах данных и усреднение статистики по ним, индентирование порошковых рентгенограмм и др.) возникает необходимость определения расстояния между двумя решетками. Нами была разработана оптимальная мера расстояния между различными кристаллическими решетками. Формулу для расстояния между двумя бесконечно мало удаленными решетками естественно определить через

$$(d(G, G + dG))^2 = \text{tr}(G^{-1}dGG^{-1}dG),$$

где G – метрический тензор (матрица скалярных произведений элементарных векторов). Полученная величина не зависит от выбора элементарной ячейки и обладает физическим смыслом: при деформации при постоянном объеме равными по величине считаются малые деформации решетки, которые приводили бы к одинаковому увеличению энергии изотропного твердого тела. А геодезическим линиям в таком случае соответствует путь в пространстве ячеек, проходимый при деформации решетки как однородного вязкотекучего тела при постоянном напряжении.

Расстояние между решетками L_1 и L_2 определяется как длина кратчайшей геодезической в пространстве ячеек, их соединяющей:

$$d(L_1, L_2) = \min\{d(G_1, G_2)\} = \min \left\{ \left\| \text{Log} \left(G_1^{-1/2} G_2 G_1^{-1/2} \right) \right\|_F \right\},$$

Здесь рассматриваются все возможные варианты выбора базисных векторов (и соответственно метрических тензоров G_1, G_2). Log – матричный логарифм, $\|\cdot\|_F$ – норма Фробениуса. Таким образом, полученная мера расстояния обладает физическим смыслом и удовлетворяет свойствам метрики (аксиомы тождества, положительности, симметричности, неравенство треугольника).

Проведено сравнение с существующими мерами расстояния между решетками. На текущий момент существует только одна относительно хорошо физически обоснованная мера расстояния [1], но она не удовлетворяет аксиомам метрики, в частности не является симметричной.

Также на основе полученного расстояния между решетками предложено естественное расстояние между кристаллическими структурами, например структурами до и после деформационного фазового перехода.

Список литературы

[1] Larsen P.M., Pang E.L., Parrilo P.A., Jacobsen K.W. // Phys. Rev. Res. 2020. V. 2. P. 013077.

Исследование химической устойчивости уранилосигидратов свинца в водных растворах

Денисова А.А., Куанчу Нжеуджи Н.И., Клиньшова К.А., Нипрук О.В.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: denisova.anastasi98@mail.ru

Свинец является конечным продуктом радиоактивного распада изотопов ^{235}U и ^{238}U и сопутствует ему на различных стадиях ядерного топливного цикла. Одной из вероятных форм связывания U (VI) и Pb (II) техногенного характера являются уранилосигидраты свинца (PbUOH-соединения). В связи с этим требуется систематическое изучение таких соединений, включающее исследование их поведения в водных растворах. В данной работе представлены результаты исследования состояния соединений состава $\text{Pb}[(\text{UO}_2)\text{O}_2(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в насыщенных водных растворах. Установлено, что существенное влияние на состояние исследуемых соединений в водных растворах оказывает кислотность среды. В зависимости от pH раствора изменяется состав и строение соединений в равновесной твердой фазе, а также концентрации и формы U (VI) и Pb (II). Исследуемые PbUOH-соединения характеризуются широкими интервалами устойчивости в диапазоне pH от 2 до 13,2. За пределами установленных интервалов структура исследуемых уранилосигидратов свинца разрушается с образованием соединений иного состава и строения, которые проявляют большую устойчивость в соответствующих условиях. В сильноокислой среде при $\text{pH} < 2$ наблюдается аморфизация PbUOH-соединений. В сильнощелочной среде соединения $\text{Pb}[(\text{UO}_2)\text{O}_2(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в результате гидролиза конвертируют в диуранат натрия $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Растворимость исследуемых соединений свинца в кислотно-основном интервале их существования в зависимости от кислотности среды изменяется на несколько порядков. Минимальная растворимость наблюдается в слабощелочной среде и находится на уровне 10^{-11} моль/л, в сильнощелочной среде она увеличивается до 10^{-6} моль/л, в сильноокислой среде до 10^{-2} моль/л. Полученные экспериментальные данные использованы для создания количественной модели, описывающей физико-химическое состояние гетерогенных систем. При разработке модели учитывалось, что в рассматриваемых системах наряду с гетерогенным процессом перехода в раствор соединений $\text{Pb}[(\text{UO}_2)\text{O}_2(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, устанавливаются гомогенные равновесия, в которых U (VI) и Pb (II) присутствуют в виде совокупности различных ионных и молекулярных форм. На основании физико-химического описания и экспериментальных данных вычислены константы равновесия реакций растворения и стандартные функции Гиббса образования, рассчитаны теоретические кривые растворимости, построены диаграммы состояния U (VI) и Pb (II) в насыщенных водных растворах и твердых фазах исследуемых соединений урана и свинца.

Исследование тройной взаимной системы Li, Cs || Br, CrO₄

Дубенский А.С., Данилушкина Е.Г.
 Самарский государственный технический университет,
 Самара, Россия
 E-mail: dybenkeiandrei@gmail.com

Неорганических солевые композиции находят применение в качестве функциональных материалов в различных областях: электролиты различного назначения, теплоаккумулирующие вещества. Среди неорганических солей наиболее технологически востребованы соли галогенидов и некоторых кислородсодержащих ионов s-элементов [Ошибка! Источник ссылки не найден.-2]. В выбор солевой композиции с требуемыми характеристиками неразрывно связан с изучением фазовых диаграмм многокомпонентных систем [3]. С использованием термодинамического метода проведено разбиение трехкомпонентной взаимной системы Li,Cs||Br,CrO₄ на стабильные симплексы, определены стабильные секущие системы. В точке конверсии взаимной системы K₁ протекает реакция обмена: 2LiBr+Cs₂CrO₄→Li₂CrO₄+2CsBr. Расчет энтальпии реакции и энергии Гиббса показал, что равновесие реакции смещено сторону пары стабильных солей Li₂CrO₄ и CsBr, следовательно, стабильной диагональю является квазибинарная система Li₂CrO₄ – CsBr. В двойной системе ограничения Li₂CrO₄ – Cr₂CrO₄ образуется соединение дистектического типа плавления D₁ - LiCsCrO₄, в двойной системе ограничения LiBr—CrBr образуется соединение перитектического типа плавления D₂ – LiCsBr, что определяет разбиение трехкомпонентной взаимной системы Li,Cs||Br,CrO₄ на четыре симплекса: LiBr–Li₂CrO₄–D₂, CsBr–Li₂CrO₄–D₂, CsBr–Li₂CrO₄–D₁ и D₁–Cs₂CrO₄–CsBr.

Для подтверждения разбиения проведено экспериментальное исследование стабильной диагонали Li₂CrO₄–CsBr методом ДТА. Определены характеристики двойной эвтектической точки: e 387, 80 экв. % Li₂CrO₄.

Список литературы

- [1] Гаркушин И. К., Егорцев Г. Е., Истомова М. А. // Электрохимическая энергетика, 2009. Т. 9, № 2. С. 95–109.
 [2] Ushak S., Fernández A.G., Grageda M // Advances in Thermal Energy Storage Systems. – 2015. P. 49-63.
 [3] Гаркушин И. К., Кондратюк И. М., Егорцев Г. Е., Истомова М. А. // учеб.пособие. – Самара: СамГТУ, 2012. – 125с.

Синтез порошков смешанных оксидов иттрия и гадолиния методом пиролиза аэрозоля и спекание прозрачной керамики на их основе

Евстропов Т.О., Балабанов С.С., Косьянов Д.Ю.

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: evstropov@ihps-nnov.ru

Керамика на основе смешанных оксидов иттрия и гадолиния широко используется для производства сцинтилляторов и перспективна в качестве матрицы активных лазерных элементов для получения фемтосекундных импульсов [1]. Ключевой задачей создания высококачественной лазерной керамики является получение наноразмерных монодисперсных порошков с высоким уровнем чистоты. Цель настоящей работы заключается в разработке методики синтеза порошков смешанных оксидов иттрия и гадолиния методом пиролиза аэрозоля и последующая их консолидация в оптическую керамику горячим прессованием.

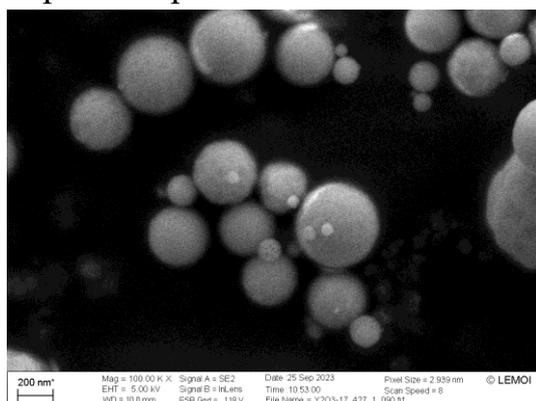


Рис. 1. СЭМ изображение порошков $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$

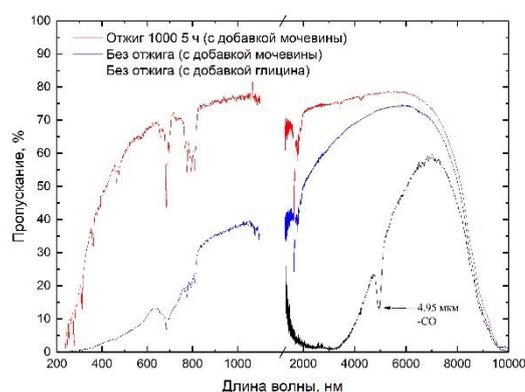


Рис. 2. Спектры пропускания керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$

В качестве прекурсора использовали растворы нитратов иттрия, гадолиния и туллия с добавками восстановителя – мочевины или глицина. Варьированием концентрации исходного прекурсора в диапазоне 0,1 – 0,8 М и соотношением RE^{3+} :восстановитель в диапазоне 1:1 – 1:40 возможно получение плотных слабоагломерированных частиц округлой формы с медианным размером в диапазоне 380-1400 нм (рис. 1). Использование глицина в качестве восстановителя приводит к загрязнению порошка углеродом, препятствующему спеканию керамики. Применение мочевины в качестве восстановителя позволило получить свободные от углерода порошки и получить керамику $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ с пропусканием на уровне 76% (рис. 2).

Список литературы

[1] Balabanov S. et al. // Inorganics. 2022. Vol. 10, № 6. P. 78.

Получение плотной керамики из алюмомагниевои шпинели с добавлением оксида галлия и оксида гафния

Егошина А.А., Сенина М.О., Ульянова А.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И.

Менделеева, Москва, Россия

E-mail: egoshina.aa@mail.ru

Одним из важнейших материалов для оборонной промышленности является алюмомагниевои шпинель (АМШ). Данное соединение не претерпевает полиморфных превращений и поэтому лишена каких-либо термических фазовых переходов. Для получения высокоплотного материала необходимо выдерживать образцы при высокой температуре. Альтернативный способ получения высокоплотной керамики – это введение спекающей добавки, что снижает температуру процесса, а следовательно, делает процесс более энергоэффективным. Процесс спекания заключается в удалении пористости из материала, в данном исследовании спекающие добавки - Ga_2O_3 , HfO_2 способствуют выведению пор из материала. Добавка действует по механизму образования твердого раствора. Экспериментальная часть: Добавку в виде оксида галлия и оксида гафния в количестве 3,5 и 5 мол. % соответственно вводили на стадии измельчения алюмомагниевои шпинели на планетарной мельнице. Результаты и обсуждение: Микроструктура полученного образца (рис.1а) демонстрирует плотный спекшейся материал с равномерной растворившейся в шпинели добавкой. Микроструктура на рисунке 1б) показывает высокую межкристаллическую и внутрикристаллическую закрытую пористость, что подтверждается небольшой плотностью образца.

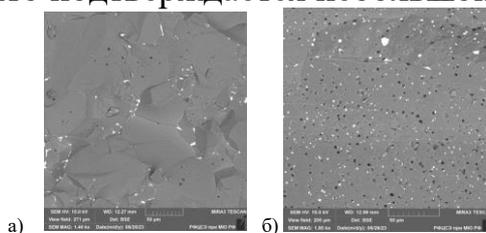


Рис. 1. Микроструктура керамики из АМШ а) с добавкой 3,5 мол. % оксида галлия; б) с добавкой 5 мол. % оксида гафния

Таблица 1. Результаты измерений.

Концентрация добавки, мол. %	Средняя плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Относительная плотность, %
3,5 (Ga_2O_3)	3,57	0	99,7
5 (HfO_2)	3,53	0	98,1

Оптимальные результаты показали концентрации добавок Ga_2O_3 3,5% и HfO_2 5%. Для получения высокоплотной керамики значение плотности должно близиться к теоретической, равной 3,58 (г/см³). Наиболее выгодным является способ введения спекающей добавки Ga_2O_3 с относительной плотностью 99,7%.

Влияние допирования кобальтом на индаты бария со структурой браунмиллерита

Жамалова Д.Н., Телегин С.В., Шотина В.А., Сулейманов Е.В.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: zhamalova.darya@mail.ru

Соединения на основе индата бария – известный кислородно-ионный и протонный проводник со структурой типа браунмиллерита. Эти соединения могут использоваться в качестве материала электролита твердооксидных топливных элементов. Замещение индия на кобальт приводит к искажениям от орторомбической структуры браунмиллерита и к увеличению удельной электропроводности[1]. Образцы $Ba_2In_{(2-x)}Co_xO_5$ ($0 \leq x \leq 1$) были получены по твердофазному синтезу. В качестве исходных материалов использовали $BaCO_3$, In_2O_3 и кобальт металлический. Синтез проводили в течение 10 часов при $T=1250^\circ C$. Полученные составы образцов были проанализированы на электронном микроскопе JEOL JSM-IT300LV. Распределение элементов во всех образцах было равномерное. Также был проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6100.

Образцы, полученные при x в диапазоне от 0 до 0,4, характеризуются тетрагональными фазами, а при x в диапазоне от 0,5 до 1 происходит смешение двух фаз (тетрагональной и кубической). Однако преобладание первой или второй фазы зависит от состава. С увеличением содержания кобальта в $Ba_2In_{(2-x)}Co_xO_5$ уменьшается объём элементарной ячейки (рис.1).

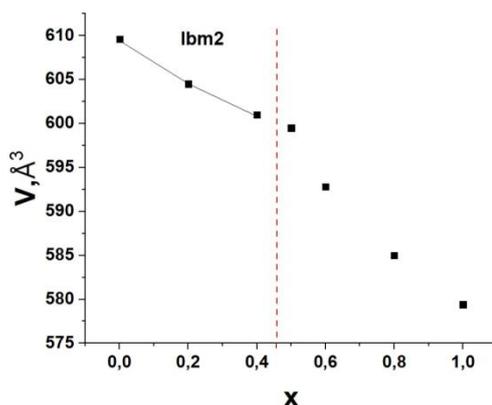


Рис. 1. Зависимость объема образцов состава $BaIn_{(2-x)}Co_xO_5$ ячейки от содержания x .

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского) и финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание FSWR-2023-0024).

Список литературы

[1] Kuo Li, et al. // Solid State Ionics. 2011. V.183. P.7-15.

Гидразон на основе флуоресцеина как флуоресцентный сенсор на ионы Hg^{2+} в растворе

Завалишин М.Н., Гамов Г.А., Никитин Г.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: zavalishin00@gmail.com

Ртуть занимает уникальное положение среди тяжелых металлов, так как ее соединения являются наиболее токсичными и опасными веществами. При попадании в организм, ионы ртути легко переносятся кровотоком, что приводит к серьезным повреждениям печени, почек и головного мозга. Соли ртути обычно присутствуют в виде двухвалентных катионов в водных растворах. Поэтому контроль содержания ионов 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 Hg^{2+} гидразона флуоресцеина и 4-метилтиазол-5-карбальдегида (хемосенсор **1**).

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

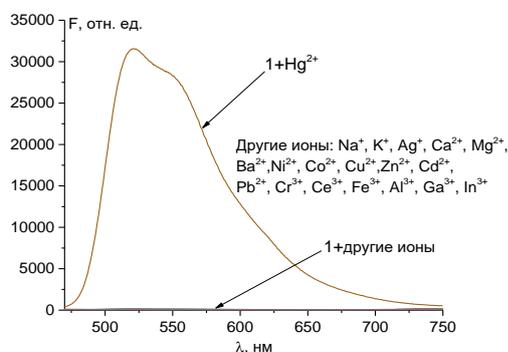


Рис. 1. Флуоресцентные спектры хемосенсора **1** (50 μM) с различными катионами металлов (250 μM) в растворе $\text{H}_2\text{O}/\text{DMCO}$ (80:20 об. %)

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

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01112, <https://rscf.ru/project/23-73-01112/>

Определение коэффициента разделения жидкость – пар в системе $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – пентан

Зими́на Д.М.¹, Трошин О.Ю.^{1,2}

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

² *Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: daria.m.zimina@yandex.ru

Тетраakis(трифторфосфин)никель - перспективное соединение для получения высокочистого никеля и его соединений. Оно используется для осаждения никелевых пленок из газовой фазы методом MCVD и разделения стабильных изотопов никеля посредством центрифугирования. Определенные изотопы никеля часто используются в качестве исходного материала при изотопном. Например, стабильный изотоп ^{62}Ni используется для получения радиоактивного изотопа ^{63}Ni , который используется для создания источников энергии с низкой мощностью и продолжительным сроком службы [1].

Для разделения изотопов и получения высокочистого никеля необходимо использовать исходные прекурсоры с минимальным содержанием примесей. В настоящее время имеются данные о содержании примесей в $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ [2], однако информация о фазовом равновесии жидкость-пар в системе $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – примеси неполная и имеет большое количество неосвещенных моментов. Для разработки методики очистки $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ необходимо обладать большим количеством информации о фазовом равновесии систем $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – углеводороды, так как именно они являются основным источником загрязнения вещества.

Целью данной работы было выбрано определение коэффициента разделения жидкость – пар в системе $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – пентан двумя независимыми опытными методами: циркуляционным методом и методом Релеевской дистилляции. С использованием последнего метода также определен идеальный коэффициент разделения системы $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – пентан путем аппроксимации опытных данных к нулевой скорости перегонки. Расчетный идеальный коэффициент разделения данной системы $\alpha_{ид}$ составляет 4,2 [3] полученные в обоих опытах экспериментальные данные хорошо соответствуют этому значению.

Список литературы

- [1] Изотопы: свойства, получение, применение / ред. В.Ю. Баранова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 600 с. – 1 Т.
- [2] А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, О.Ю. Трошин, А.Д. Буланов.// Аналитика и контроль. – 2018. – Т. 22. – № 3. – С. 253 – 258.
- [3] Зими́на Д.М., Трошин О.Ю. XXVI всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). – 2023. – С. 278.

Химическое дифференцирование в спектроскопии диффузного отражения разнолигандных комплексов Pd (II), Au(I), Ag (I) И Cu(I) с закрепленными на поверхности силикагеля меркаптогруппами и дитизоном

Зыкова А.И., Буйко О.В., Лосев В.Н.

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

E-mail: a-n-n07@mail.ru

В спектрофотометрии, в том числе и твердофазной, особое внимание уделяется решению проблемы определения нескольких ионов металлов в одной пробе раствора. Использование сорбционного концентрирования позволяет отделить ряд ионов металлов от сопутствующих и мешающих компонентов. Однако, в этом случае не всегда на поверхности сорбентов образуются окрашенные соединения ионов металлов с функциональными группами сорбентов. Выходом из этой ситуации является координация ионом металла поверхностного комплекса дополнительного «внешнего» лиганда из раствора с образованием на поверхности сорбента окрашенных разнолигандных соединений. Дитизон, образует интенсивно окрашенные комплексы с несколькими ионами металлов и может использоваться в качестве «внешнего» лиганда.

Обработка комплексов Pd(II), Au(I), Ag(I), Cu(I) с меркаптопропильными группами, закрепленными на поверхности кремнезема, $5 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ М водно-этанольными растворами дитизона при pH 5-6 приводит к окрашиванию поверхности сорбента в красный цвет, идентичный окраске дитизонатов данных металлов. Данный эффект использован при разработке методик сорбционно-фотометрического определения Pd(II), Au(I), Ag(I), Cu(I) с пределами обнаружения на уровне 0,05 мкг металла на 0,1 г сорбента. Однако Au(I) и Ag(I) при сопоставимых концентрациях мешает определению Pd(II) в виде разнолигандного комплекса. Концентрирование из 0,1 – 2 М HCl позволяет отделить Pd(II) и Au(I) от Ag(I) и Cu(I). Для определения Pd(II) и Au(I) при их совместно присутствии предложен способ «химического дифференцирования», основанный на селективном реагентном разрушении поверхностного разнолигандного комплекса золота(I) 0,01 М раствором тиосульфатом натрия. Для определения Ag(I) в присутствии меди, разнолигандный комплекс Cu(I) разрушали 0,1 М ЭДТА. По уменьшению интенсивности полосы в спектре диффузного отражения определяли содержание Au(I) или Cu(I), а содержание Pd(II) и Ag(I) определяли по окраске их поверхностных комплексов с меркаптопропильными группами и дитизоном по градуировочному графику. Разработанные методики опробованы при определении палладия и золота в шламах от переработки сульфидных медно-никелевых руд, серебра и меди в техногенных и природных водах.

Исследование процесса получения оксида графена

Ибрагимова В.Р.^{1,2}, Иони Ю.В.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия*

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

E-mail: vika.ibragimova.2002@bk.ru

За последние десятилетия научный интерес к графеновым материалам сильно вырос, по причине разнообразия форм и огромного спектра применений. Так, один из представителей данных материалов – оксид графена (ОГ) перспективен для использования в катализе, химических сенсорах, суперконденсаторах, производстве сорбентов и мембранных фильтров. Однако, такие важные параметры как гидрофильность, химическая стабильность, соотношение числа и типа кислородосодержащих функциональных групп отличаются в зависимости от методов синтеза [1]. Наиболее часто для синтеза ОГ используют метод Хаммера, который заключается в окислении графита путем добавления в систему «графит – H_2SO_4 » избытка перманганата калия. Поэтому важно понимать, что происходит в ходе окисления при добавлении недостатка, или наоборот, избытка $KMnO_4$. Целью данной работы было изучение процесса синтеза ОГ по методу Хаммера с различным количеством добавленного перманганата калия для двух разных источников графита (искусственного и природного) (рис. 1.). Полученные на каждой стадии образцы были охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), показано, что образование фазы ОГ происходит уже при введении 1 мас. эквивалента $KMnO_4$ для обоих типов графита. Также показано, что добавление избыточного количества окислителя (4,5 мас. эквивалента) для природного графита не приводит к существенному изменению его структуры.

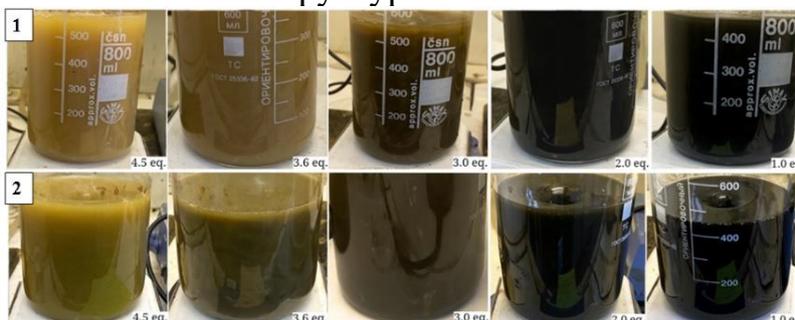


Рис. 1. Фотографии дисперсий ОГ с различным содержанием $KMnO_4$, где прекурсор природный графит (Kahatagaha Graphite) (1) и искусственный (Graphite Aldrich) (2)

Список литературы

[1] Dimiev A. M., Eigler S. (ed.). Graphene oxide: fundamentals and applications. – John Wiley & Sons, 2016.

Определение золота и ЭПГ (Pt, Ir, Pd, Rh, Ru) методом ВР НИ ЭТААС в объектах окружающей среды

Игошева В.С.^{1,2}, Киселева Д.В.^{1,2}

¹*УрФУ имени Первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

²*ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

E-mail: igosheva.v.s@ya.ru

Использование метода ВР НИ ЭТААС целесообразно только в ряде случаев. Так, аналиты должны иметь близкие оптимальные условия электротермической атомизации, их концентрации в объектах анализа должны находиться в узком диапазоне варьирования, а используемые альтернативные спектральные линии элементов должны не сильно ухудшать чувствительность их определения. Наличие указанных требований связано с конструктивными особенностями приборов и сохранившейся техникой атомизации в графитовой кювете.

Всем указанным требованиям соответствуют пары элементов: Au и Pt, Ir и Pd, Rh и Ru. Нами предпринята успешная попытка одновременного парного определения указанных элементов в модельных растворах, характеризующих состав образцов вод и растительности. Особенностью указанных объектов анализа является высокое содержание компонентов матрицы (в основном щелочных и щелочноземельных металлов), которые создают спектральные и матричные помехи и «мешают» прямому определению Au и ЭПГ.

Методом термодинамического моделирования (ТДМ) нами теоретически изучены особенности термохимических процессов, происходящих в графитовой кювете на стадиях пиролиза и атомизации как в водных, так и в высокосолевых растворах. Эмпирически установлены оптимальные температурно-временные программы определения изучаемых элементов, а также проведено сравнение экспериментальных данных с термодинамическими расчетами. Установлены пределы обнаружения и пределы линейности градуировочных зависимостей для каждого из изучаемых элементов, оценена возможность одновременного определения пар элементов в условиях высокой солености проб. С использованием полученных данных было проведено определение Au и ЭПГ в модельных и реальных объектах.

Исследование влияния концентрации хлорид-ионов на способность анионитов сорбировать уран из продуктивных растворов сернокислотного скважинного подземного выщелачивания

Каёткин В.Е., Титова С.М., Расторгуева М.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.

Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: vadim.kaetkin@urfu.ru

В настоящее время ведутся работы по освоению уранового месторождения Добровольное методом скважинного подземного выщелачивания (СПВ). Получаемые продуктивные растворы (ПР) после выщелачивания серной кислотой характеризуются повышенным содержанием хлорид-ионов до 7-9 г/дм³. Из-за конкурентной сорбции Cl⁻-ионов применяемые при сорбции урана аниониты не эффективны.

Целью данной работы являлось исследование влияния концентрации Cl⁻-ионов в ПР СПВ на статическую обменную емкость (СОЕ) анионитов по урану. Эксперимент вели в статическом режиме. Для исследования были выбраны аниониты АМП-п, АМ-4ВП (ГП «Смолы», Россия), VPA-2 и U-9 (АО «Аксион-РДМ», Россия). Навески анионитов в воздушно-сухом состоянии массой 50 мг приводили в контакт при постоянном перемешивании с 0,1 дм³ модельных растворов, содержащих 6 г/дм³ H₂SO₄ и 25 мг/дм³ U. Концентрацию Cl⁻-ионов в растворах варьировали в диапазоне 0-142 г/дм³. Температура процесса 20-22 °С. Время контакта фаз составило 7 суток. По окончании эксперимента фазы разделяли, растворы анализировали на содержание U методом ICP-AES, рассчитывали значения СОЕ (рис.1).

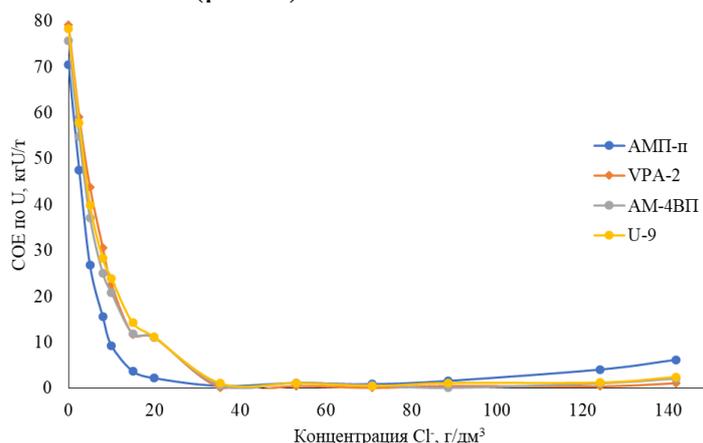


Рис. 1. Влияние концентрации Cl⁻-ионов на статическую обменную емкость анионитов по урану

Из полученных результатов следует, что наличие Cl⁻-ионов резко негативно влияет на сорбируемость урана анионитами. Постепенное возрастание СОЕ при концентрациях Cl⁻-ионов более 70 г/дм³ объясняется появлением комплексных анионов урана. Для концентрации Cl⁻-ионов 8 г/дм³ наиболее эффективно сорбирует уран анионит VPA-2.

Синтез и фазообразование фосфатов со структурой лангбейнита, содержащих цезий и стронций

Каракулов В.А.

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

E-mail: karackuloff.vladimir@yandex.ru

Фосфаты каркасного строения, являющиеся структурными аналогами минерала лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$, характеризуются высокими показателями устойчивости: химической, радиационной, термической. Интересны возможности их использования в качестве экологически безопасных матричных материалов с высоким содержанием радионуклидов. Представители цезий-стронциевой фракции являются особенно токсичными из-за достаточно продолжительного времени жизни (период полураспада ~ 30 лет) и серьезной биологической опасности, так как, являясь химическими аналогами калия и кальция, способны за счет изоморфизма замещать стабильные изотопы, присутствующие в живых системах. Цель данной работы – синтез и исследование фосфатов с ожидаемой структурой лангбейнита $Cs_{2-x}Sr_xFe_{1+x}Zr_{1-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), содержащих одновременно цезий и стронций в различных соотношениях. Образцы получены методом совместного осаждения солей металлов и фосфорной кислоты из водного раствора. Образцы высушивали при $90\text{--}130^\circ\text{C}$ и далее подвергали термообработке при $600\text{--}1200^\circ\text{C}$ на каждой изотермической стадии. После каждой стадии термообработки образцы диспергировали. Полученные образцы ряда $Cs_{2-x}Sr_xFe_{1+x}Zr_{1-x}(PO_4)_3$ представляли собой поликристаллические порошки. Исследование фосфатов проводили на дифрактометре Shimadzu XDR-6000 в $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) фильтрованном излучении в диапазоне углов 2θ $10\text{--}60^\circ$ с шагом сканирования 0.02° . По данным РФА фосфаты кристаллизуются в структуре лангбейнита (пр. гр. $P2_13$, $Z = 4$). Рассчитанные параметры их элементарных ячеек монотонно изменяются с увеличением x . Актуальной характеристикой материалов, работающих в переменных температурных условиях, является тепловое расширение. Для материалов, находящихся в контакте друг с другом, например, иммобилизующей матрицы и контейнера для хранения отходов, коэффициенты теплового расширения должны быть близки. Различия в термических коэффициентах линейного расширения (ТКЛР) контактирующих материалов приводят к развитию внутренних напряжений и самопроизвольному разрушению материалов. Исследование теплового расширения проводили на том же дифрактометре с использованием температурной приставки Anton Paar ТТК 450 в диапазоне температур от -130 до 200°C . В соответствии с результатами терморентгенографии образцы фосфатов $Cs_{2-x}Sr_xFe_{1+x}Zr_{1-x}(PO_4)_3$, имея кубическую симметрию, равномерно расширяются по всем направлениям и имеют положительные коэффициенты линейного теплового расширения.

Изучение физико-химических свойств сложных оксидов $Ba_2In_{2-x}Fe_xO_5$

Карпова А.С., Телегин С.В., Фукина Д.Г., Сулейманов Е.В.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: karpova@chem.unn.ru

Протонные проводники используются для датчиков влажности, датчиков водорода, топливных элементов и водородных насосов. Перспективным протонным проводником, характеризующимся кислородным дефицитом, является индат бария $Ba_2In_2O_5$ [1]. В настоящей работе твердофазным методом были синтезированы твердые растворы состава $Ba_2In_{2-x}Fe_xO_5$ ($0 \leq x \leq 1.0$). Для синтезированных материалов получены данные о фазовом составе (РФА и высокотемпературный РФА ($25-900^\circ C$)), элементном составе (РЭМ+ЭДС) и изучены термические и электропроводящие свойства.

Установлено, что все составы однофазны и имеют перовскитоподобные структуры, симметрия которых повышается с увеличением параметра x от орторомбической ($0 \leq x \leq 0.4$) (пр.гр. $Ibm2$) к кубической ($0.5 \leq x \leq 1.0$) (пр.гр. $Pm\bar{3}m$). Введение Fe в подрешетку In приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, что связано с разницей ионных радиусов для Fe^{3+} (0.645 \AA) и In^{3+} (0.8 \AA). Для образцов состава $0 \leq x \leq 0.4$ был зафиксирован эндотермический эффект в области $280-300^\circ C$; для образцов $0.5 \leq x \leq 1.0$ подобный эффект не отмечен. ВТ РФА подтвердил присутствие фазового перехода для составов $0 \leq x \leq 0.4$ в области $200-300^\circ C$.

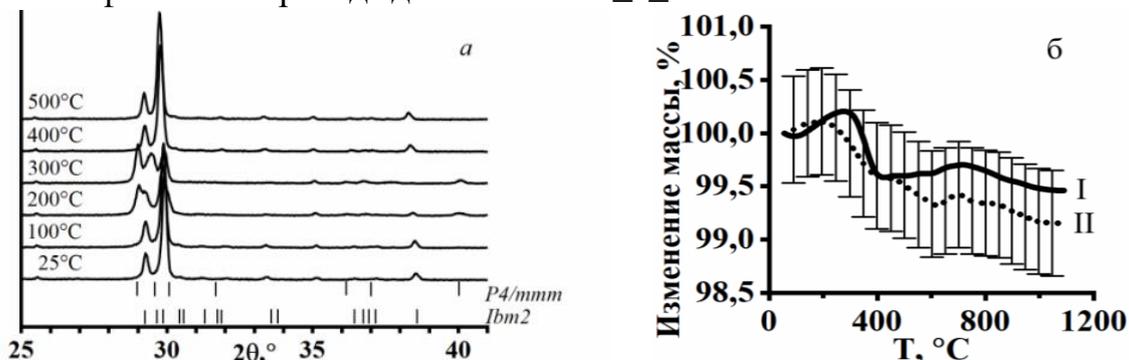


Рис.1. а: ВТ-рентгенограммы для $Ba_2In_2O_5$ в интервале $25-500^\circ C$; б: усредненные термические зависимости изменения массы образцов $0 \leq x \leq 0.4$ (I) и $0.5 \leq x \leq 1.0$ (II) в интервале $50-1100^\circ C$.

Наблюдаемый фазовый переход объясняется формированием тетрагональной структуры (пр.гр. $P4/mmm$). На основании обработки результатов термического анализа и РФА (рис. 1.) можно сделать вывод, что эффект связан с протеканием двух процессов: образования протонированной фазы $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ при $T=200^\circ C$ и её разрушением при $T>300^\circ C$, что подтверждается изменением массы в данной температурной области [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (договор №FSWR-2023-0024)

Список литературы

[1] Schober T. et al. // Solid State Ionics. 1997. Vol. 99. P. 9-13.

ИК спектры аморфного диоксида кремния различного изотопного состава

Качанова А.А.¹, Шумовская К.Ф.², Комшина М.Е.^{1,2}, Суханов М.В.², Трошин О.Ю.^{1,2}

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

²*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний
Новгород, Россия*

E-mail: nasty-01@inbox.ru

Диоксид кремния (IV) обладает набором уникальных физико-химических свойств, благодаря которым материалы на его основе находят широкое применение в различных областях науки и техники. Однако, несмотря на большой массив литературных данных о SiO₂, информация о влиянии изотопного состава на его свойства довольно ограничена [1, 2]. В связи с этим, актуальной задачей является получение и изучение свойств диоксида кремния с высокой изотопной чистотой.

В рамках данной работы были получены образцы аморфного SiO₂ из кремния ^{nat}Si, ²⁸Si, ²⁹Si, ³⁰Si и ²⁸⁺³⁰Si путем его растворения в смеси азотной и плавиковой кислот с последующим осаждением диоксида кремния аммиаком, которые прокачивали при 700 °С. Методом МС-ИСП охарактеризован изотопный и примесный элементный состав. Согласно полученным данным, на стадиях синтеза наблюдается незначительное изотопное разбавление. Следует отметить, что полученные образцы являются аморфными, что подтверждается данными порошковой рентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Спектры поглощения аморфных образцов диоксида кремния с изотопным обогащением по ^{nat}Si, ²⁸Si, ²⁹Si, ³⁰Si, ²⁸⁺³⁰Si записаны на спектрометре IFS-113 (“Bruker”) в области 330–7000 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Для изотопов кремния 29, 30 и природного изотопного состава в диоксиде кремния наблюдается сдвиг известных полос поглощения валентных и деформационных колебаний в низкочастотную область с увеличением массы изотопа на величину 0.1–30.1 см⁻¹ по отношению к ²⁸SiO₂. Следует отметить, что на зависимости частоты колебаний от обратной величины приведенной массы для моноизотопных образцов SiO₂ наблюдается линейная зависимость, а для смеси изотопов ²⁸Si и ³⁰Si параболическое отклонение от нее. Величина смещения сильно отличается от теоретического значения, рассчитанного из соотношения приведенных масс. Расчеты проводили с учетом данных о изотопном составе.

Список литературы

- [1] В.Ю. Баранов. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. Т.2. М.: Физматлит, 2005. – 728 с.
- [2] Allan D.C., Brown J.T. Isotopically altered optical fiber. Patent USA № 0022562. 03.02.2005.

Синтез и кристаллическая структура нового оксогалогенида $\text{Pb}_2\text{CdO}_2\text{Br}_2$

Киреев В.Е.^{1,2}, Чаркин Д.О.^{1,2}, Аксенов С.М.²

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

²Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

E-mail: Kvad2000@yandex.ru

Оксогалогениды свинца формируют обширное семейство, широко представленное как природными минералами и шлаковыми фазами, так и продуктами коррозии и синтетическими материалами. Его исследования представляют интерес как с материаловедческой, так и с экологической и минералогической точек зрения.

Нами впервые получены кристаллы нового оксогалогенида $\text{CdPb}_2\text{O}_2\text{Br}_2$, который расширяет известное ранее семейство, представленное изоструктурными соединениями $\text{CdPb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ [1], $\text{HgPb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ [2] и $\text{HgPb}_2\text{O}_2\text{Br}_2$ [3]. Вещество кристаллизуется в моноклинной симметрии с параметрами элементарной ячейки $a = 12.426(2) \text{ \AA}$, $b = 3.8716(5) \text{ \AA}$, $c = 7.9292(9) \text{ \AA}$, $\beta = 122.98(1)^\circ$. Структура построена из оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OPb}_3\text{Cd}]^{6+}$, обобщающих вершины с образованием псевдослоев, которые, в свою очередь, «сшиваются» в трехмерный каркас октаэдрами $[\text{CdO}_4\text{Br}_2]^{8-}$ (рис. 1).

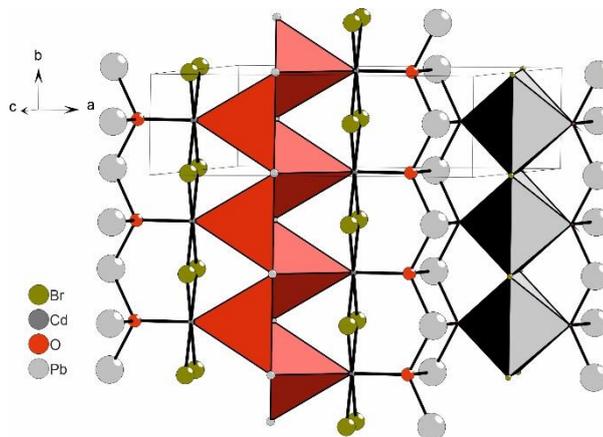


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{CdPb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$

Изоструктурные аналоги среди оксоидов найдены не были, что указывает на важную роль радиуса галогенид-аниона в образовании структур оксогалогенидов свинца.

Список литературы

- [1] Siidra O.I., Krivovichev S.V., Teske C., Depmeier W. // Glass Physics and Chemistry. 2009. Т. 35. Но. 4. С. 411-415.
- [2] Keller H.-L., Langer R. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1994. Т. 620. С. 977-980
- [3] Kister S. // Strukturuntersuchungen von Cadmiumhydroxidhalogeniden. Dissertation, Universität Dortmund, 2003.

Удельный коэффициент поглощения ионами Cr³⁺ в матрице многокомпонентного теллуритного стекла

Краснов М.В., Замятин О.А., Носов З.К.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: m.v.krasnov@unn.ru

Многокомпонентные теллуритные стекла являются уникальным материалом для изготовления оптических устройств для обработки и передачи информации, таких как световые модуляторы, фильтры, демультимплексоры; сенсоров для измерения температуры, давления, влажности и концентрации газов. Однако, наличие в стекле ионов переходных элементов существенно снижает прозрачность образцов и делает их непригодными для оптоэлектроники за счет высокого уровня оптических потерь. Одной из наиболее интересных является система TeO₂-ZnO-Bi₂O₃, в которой сочетание тугоплавкого оксида цинка с относительно легкоплавкими оксидами теллура(IV) и висмута(III) позволяет варьировать термические, оптические и другие свойства в широком диапазоне. В данной работе исследовано влияние примесных ионов хрома(+3) на оптическое пропускание трехкомпонентных теллуритных стекол.

Исходными компонентами для синтеза стекол являлись ортотеллуровая кислота, нитраты цинка и висмута(III). Для получения стекла состава 72TeO₂-18ZnO-10BiO_{1.5}:yCr³⁺ (y=0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13 % масс.) вышеприведенные соединения смешивались в необходимом соотношении, а легирование атомами хрома выполнялось путем точного дозирования раствора бихромата аммония. Далее растворы выпаривались, а твердый продукт плавился, а расплав выливался в подготовленную форму для отжига. Полученные образцы стекол полировались с использованием алмазного порошка, а их толщина измерялась при помощи электронного микрометра.

Регистрация спектров поглощения серии стекол производилась на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн от 350 до 2700 нм. Полученные образцы характеризуются наличием двух интенсивных близкорасположенных полос с максимумами при 460 и 650 нм. На основании данных измерений была рассчитана зависимость удельного коэффициента поглощения от длины волны во всем диапазоне прозрачности стекла. Для атомов хрома(+3) в максимуме при 460 нм величина удельного коэффициента составила (114±19)см⁻¹/(масс. %). Исходя из полученных значений атомы хрома следует считать сильно поглощающей примесью, содержание которой необходимо тщательно контролировать.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №22-73-10099).

**Супрамолекулярные системы на основе первичных аминов и
эвтектических растворителей: микроэкстракция энрофлоксацина**

Курашов Я.В.¹, Почивалов А.², Гармонов С.Ю.¹, Булатов А.В.²

¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: yakurashov@outlook.com

Новые возможности для выделения и концентрирования аналитов из сложных по составу объектов (биопробы, пищевые продукты) открывают методы жидкостной микроэкстракции, позволяющие достичь высокую скорость установления межфазного равновесия при минимальных расходах экстрагентов и сочетающиеся с различными методами анализа. Актуальной задачей остается поиск новых экстракционных систем, обеспечивающих эффективное выделение целевых аналитов. В данной работе впервые показана возможность образования супрамолекулярных систем на основе первичных аминов и гидрофобных эвтектических растворителей. Установлено, что при введении в изотропный раствор первичного амина (н-октиламин) гидрофобного эвтектического растворителя на основе терпеноида и карбоновой кислоты (объем не более 10 мкл) происходит спонтанное выделение новой фазы, в которую могут извлекаться целевые аналиты. Было показано, что в присутствии гидрофобного эвтектического растворителя образуется фаза экстракта с низким содержанием воды, что позволяет уменьшить содержание полярных матричных компонентов пробы в фазе экстракта. Возможности новой экстракционной системы были показаны на примере микроэкстракционного выделения энрофлоксацина из молока для его последующего определения методом высокоэффективной хроматографии с флуориметрическим детектированием.

Получение гибридных материалов SiO₂@меламин-цианурат как предшественников графитоподобного нитрида углерода

Лебедев М.Д.¹, Скворцов И.А.¹, Вашурин А.С.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: MaximLebedev37@gmail.com

Графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄) характеризуется перспективными полупроводниковыми свойствами, ввиду умеренной ширины запрещенной зоны (2.7-2.9 эВ), и поглощением света в области видимого спектра. Поскольку полупроводниковые свойства и фотокаталитическая активность g-C₃N₄ зависят от его структуры, то в качестве основы для получения нитрида углерода методом термической поликонденсации при температурах выше 400°C зачастую используют водородносвязанные супрамолекулярные комплексы циануровой кислоты и меламина.

В этой связи интерес вызывают исследования возможности контроля структуры меламин-цианурата для изменения свойств целевого графитоподобного нитрида углерода.

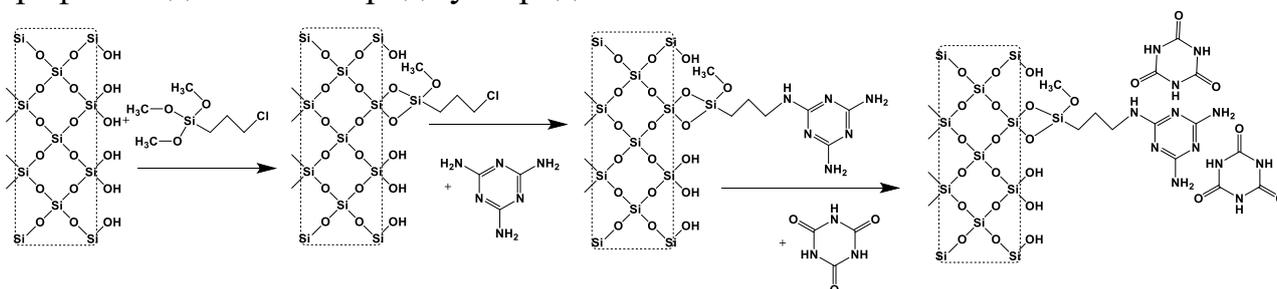


Рис. 1. Схема получения материалов SiO₂@меламин-цианурат

В данной работе частицы кремнезема, полученные методом золь-гель были использованы в качестве темплата для нанесения супрамолекулярных комплексов цианурата меламина. В работе применен метод ковалентной модификации поверхности кремнезема молекулами меламина и предложен способ функционализации данного материала водородносвязанным органическим каркасом меламин-цианурата. Одним из потенциальных направлений использования SiO₂@меламин-цианурата является получение материала SiO₂@g-C₃N₄. Контроль количества нанесенного меламин-цианурата позволяет получать слои g-C₃N₄ различной толщины на поверхности кремнезема.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-73-01234).

Разработка метода экстракционно-спектрофотометрического определения азитромицина в воздушной среде

Лебединская К.С., Мачальская Е.С., Бондаренко Е.П., Крымская Т.П.
 Научно-практический центр гигиены, Минск, Республика Беларусь
 E-mail: chromatographic@rspch.by

Азитромицин [(9-деоксо-9а-аза-9а-метил-9а-гомоэритромицин А), CAS 83905-01-5] является полусинтетическим антибиотиком, первым представителем подкласса азалидов. Относится к антимикробным препаратам при лечении заболеваний лор-органов, инфекций кожи и мягких тканей, а также некоторых заболеваний, передающихся половым путем.

В фармацевтической промышленности при производстве готовых лекарственных форм, данное соединение поступает в воздух рабочей зоны в виде мелкодисперсного аэрозоля (пыли), и оказывает неблагоприятное воздействие на здоровье персонала. Фармацевтическая субстанция азитромицин относится к первому классу опасности, вследствие этого необходим контроль состояния воздушной среды при производстве данного лекарственного средства.

Принцип метода основан на концентрировании азитромицина из воздуха на аналитические аэрозольные фильтры АФА-ХА-20-1, двукратной экстракции его с фильтров этанолом (HPLC grade, Fisher Chemicals) под действием ультразвука, концентрировании экстракта приблизительно до 0,1 см³, разбавлении экстракта дистиллированной водой до 2 см³, количественном переносе экстракта в делительную воронку, проведении реакции с 0,1%-ным бромфеноловым синим (рисунок 1) в присутствии ацетатного буфера с pH = 3, экстракции полученного комплекса ионной пары хлороформом и последующем определении окрашенного продукта реакции спектрофотометрическим методом при длине волны 415 нм с длиной поглощающего слоя 1 см относительно контрольной пробы.

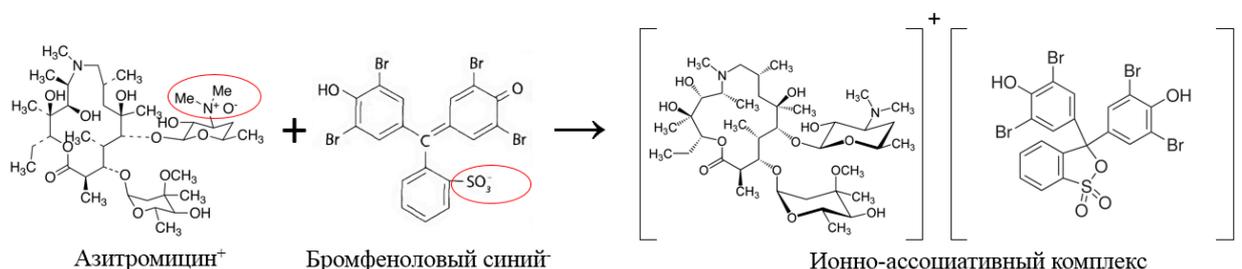


Рисунок 1 – Механизм образования комплекса азитромецин-бромфеноловый синий.

Рабочий диапазон определяемых концентраций азитромицина в воздухе рабочей зоны от 0,14 до 5,00 мг/м³. Предел количественного определения составил 0,078 мг/м³.

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

Новые глубокие эвтектические растворители для экстракции технеция-99 в виде пертехнетат-аниона из азотнокислых и природных сред

Лексина У.М.¹, Шишов А.В.², Матвеев П.И.¹

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

² Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: uliana.m@leksina.ru

Атомная энергетика – обширная отрасль, включающая в себя процессы, направленные на получение электроэнергии и этапы обращения с ядерным топливом от добычи сырья до утилизации отходов, которые в совокупности называются ядерно-топливным циклом (ЯТЦ). Замкнутый ЯТЦ, реализуемый в нашей стране, подразумевает переработку отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), основным методом которой является жидкостная экстракция и в первую очередь ПУРЕКС-процесс, в ходе которого отделяют уран и плутоний для их повторного использования. Одной из важных на данный момент задач в разработке технологий ЗЯТЦ является извлечение из раствора технеция-99. Находясь в растворе в виде пертехнетат-аниона, данный металл распространяется по схеме разделения актинидов и катализирует в ПУРЕКСе такие нежелательные процессы, как окисление Pu(III) и окисление добавляемого восстановителя. Ежегодно в реакторе нарабатывается 40 кг технеция-99, однако его выделение не реализовано ни в одном из существующих или перспективных процессов переработки ОЯТ и фракционирования ВАО. В работе были синтезированы и исследованы новые гидрофобные глубокие эвтектические растворители (DES) на основе гуанидиновых (DPG, DPGAc) оснований, и природных (HEX, THY) соединений:

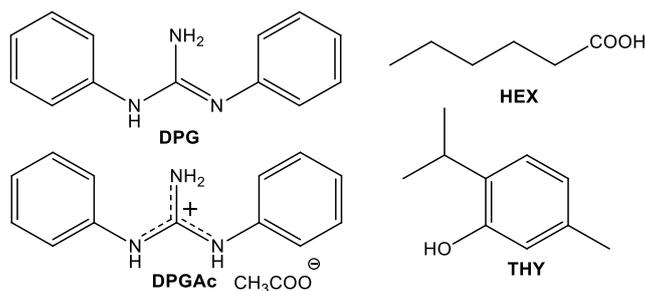


Рис.1. Структурные формулы компонентов DES

Полученные глубокие эвтектические растворители были гидрофобны, фазово стабильны и проявляли стойкость к азотной кислоте. В экстракционных тестах DES показали высокую эффективность и селективность экстракции пертехнетат-аниона из различных сред (имитатор ВАО, имитатор морской воды), а также радиационную стойкость до 250 кГр.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10076).

Новые литийсодержащие фосфаты со структурой, родственной NASICON

Лепулина Ю.Н., Чижова Д.И.

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: j.lepulina@mail.ru

Сложные фосфаты каркасного строения – структурные аналоги твердых электролитов NASICON (Na Super Ionic CONductor) – представляют интерес как перспективные твердотельные ионные проводники с проводимостью по катионам щелочных и других элементов. Тип NASICON чаще всего реализуется для фосфатов, включающих в полости каркаса сравнительно крупные ионы (Na^+ или крупнее). Для соединений, содержащих в полостях катионы малого радиуса, возможно искажение этой структуры до родственного структурного типа вольфрамата скандия (SW, $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$).

В данной работе проведено исследование фазообразования в рядах $\text{Li}_{1+2x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Cu}$) и $\text{Li}_{1+2x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Образцы синтезированы золь-гель методом и исследованы методами порошковой рентгенографии. Согласно полученным данным, во всех цирконийсодержащих рядах получены ограниченные твердые растворы SW-строения, которые при повышении температуры переходят в фосфаты типа NASICON. Синтезированные фосфаты титансодержащего ряда кристаллизовались в структуре NASICON.

Кристаллическая структура фосфата $\text{Li}_{2.4}\text{Mg}_{0.7}\text{Zr}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.7$), кристаллизующегося в двух модификациях, уточнена методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. В качестве исходных моделей использовали координаты атомов в структурах соединений $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (SW, пр.гр. $P2_1/n$) и $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON, пр.гр. $R\bar{3}c$). Рассматриваемые структурные разновидности различаются между собой укладкой полиэдров каркаса и размером возникающих в нем полостей.

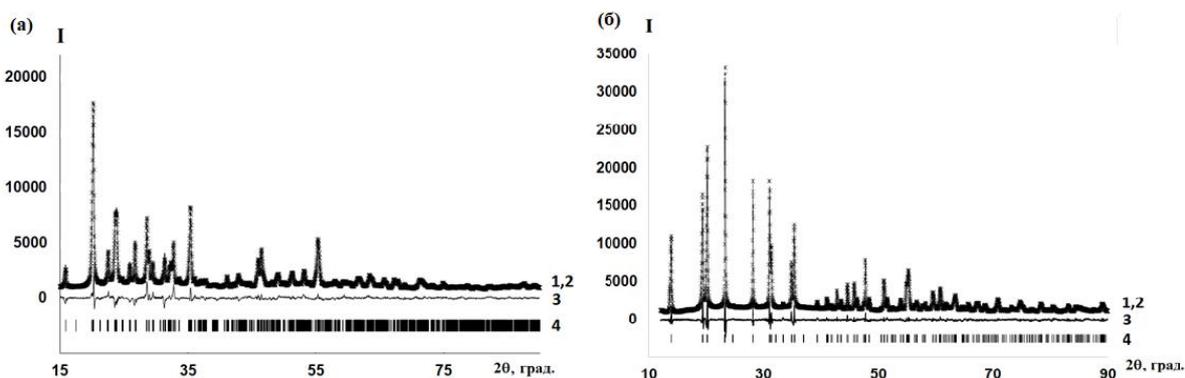


Рис. 11. Экспериментальная (1), вычисленная (2), разностная (3) и штрих(4)-рентгенограммы фосфата $\text{Li}_{2.4}\text{Mg}_{0.7}\text{Zr}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$: тип SW (а) и NASICON (б)

Мицеллярная микроэкстракция офлоксацина и моксифлоксацина из мочи для их последующего хроматографического определения

Лодянов Ю.О., Почивалов А.С., Булатов А.В.

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

E-mail: st095115@student.spbu.ru

Фторхинолоны – группа антибактериальных лекарственных веществ широкого спектра действия, которые в настоящее время входят в состав самых широко используемых антибактериальных препаратов в амбулаторной практике. Их распространенность обусловлена выраженной противомикробной активностью и высокой степенью проникновения в ткани и клетки организма. В рамках персонализированной медицины требуется контроль содержания фторхинолонов в биологических жидкостях для учета индивидуальных особенностей организма человека при фармакотерапии и повышения ее безопасности и эффективности, в том числе для снижения вероятности серьезных побочных эффектов.

В данной работе предложен способ одновременного определения офлоксацина и моксифлоксацина в моче методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием. Для выделения и концентрирования аналитов проводили их мицеллярную микроэкстракцию из биологической жидкости. В качестве амфифила была изучена соль ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты, а в качестве агентов коацервации был исследован ряд сильных электролитов. Выявлено, что при введении ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты и раствора аммиака в пробу происходит образование изотропного раствора ди-(2-этилгексил)-фосфата аммония, а при добавлении раствора неорганической соли происходит образование фазы супрамолекулярного растворителя, в которую извлекаются целевые аналиты за счет различных взаимодействий с мицеллами анионного поверхностно-активного вещества. Возможности разработанного способа были продемонстрированы при анализе реальных проб мочи.

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

Структурное исследование фаз Руддлесдена-Поппера $K_2Eu_2Ti_3O_{10}$

Ломакин М.С., Крашенинникова О.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: lomakin-michael@mail.ru*

Перовскит и родственные ему соединения являются одними из самых перспективных материалов. К ним относится семейство фаз Раддлесдена-Поппера, имеющих слоистую структуру. Его представители могут быть использованы в качестве функциональных материалов во многих областях, в том числе как фотокатализаторы, электродные материалы для ТОТЭ и магнитные материалы.

Общую формулу можно записать в виде $A_{m+1}B_mX_{3m+1}$ или $AX(A'BX_3)$, где A , A' – катионы щелочных, щелочноземельных или редкоземельных элементов, B – катионы переходного металла, формирующие анионные октаэдры (m – количество октаэдрических слоев). С помощью высокотемпературных твердофазных реакций получена фаза состава $K_2Eu_2Ti_3O_{10}$ ($m = 3$).

Для полученного соединения структуру уточняли методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. Результаты показывают, что синтезированный образец имеет тетрагональную сингонию с пространственной группой $I4/mmm$. Перовскитоподобный пакет состоит из $3x$ слоев титан-кислородными октаэдров, чередующихся между собой и разделенных катионами калия, между слоями. Параметр решетки c указывает на смещение смежных перовскитных слоев на $1/2$. Катионы европия находятся в центре перовскитной решетки и характеризуется 12-координированным окружением. Особенностью структуры данных соединений является локальное искажение в октаэдре, ближайшем к катионам межслойного пространства. Искажение возникает при смещении катиона Ti^{4+} из центра координационной сферы в сторону слоя каменной соли. Предполагается, что катион Ti^{4+} смещается от центра в координационной сфере, чтобы компенсировать недостаток электронного заряда аксиального атома кислорода. Было обнаружено, что слоистые титанаты склонны к ионному обмену и гидратации при взаимодействии с воздушной средой. Поскольку количество интеркалированной воды и степень замещения на протоны влияют на фотокаталитические свойства оксидов данного класса, важно установить в каком состоянии находится фотокатализатор во влажной атмосфере, являющейся ключевым из условий его хранения и эксплуатации. Для $K_2Eu_2Ti_3O_{10}$ изучена гидролитическая устойчивость, предложен механизм дегидратации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

Нитрозильный комплекс с 3,4-дихлортиофенолилами: распад, NO-донорная активность и влияние на растворимую гуанилатциклазу, аденилатциклазу и фосфодиэстеразу

Мазина Л.М.¹, Покидова О.В.¹, Новикова О.В.¹, Татьянаенко Л.В.¹, Санина Н.А.^{1,2,3}

¹ ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

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

³ Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Московского государственного областного университета, Мытищи, Россия

E-mail: lmzina@icp.ac.ru

Широкий спектр сердечно-сосудистых заболеваний связан с нарушением выработки монооксида азота (NO), важного соединения, регулирующего процесс вазодилатации сосудов. Одно из возможных решений данной проблемы – это использование экзогенных источников NO. Перспективным соединением, не требующим дополнительной активации для генерации NO, является нитрозильный комплекс железа (НКЖ) с 3,4-дихлортиофенолилами (комплекс 1) [1]. Спонтанное выделение NO НКЖ затрагивает несколько ферментативных мишеней: растворимую гуанилатциклазу (рГЦ) и аденилатциклазу (АЦ). В данной работе по кинетике накопления нитритов с помощью реакции Грисса изучили NO-донорные свойства комплекса 1. Было выявлено, что в водных растворах комплекс генерирует до 2 мкМ NO. Стабильность комплекса оценивали с помощью спектроскопии поглощения.

Методом конкурентного ИФА определена концентрация важных вторичных мессенджеров, цАМФ и цГМФ, по которым определяли меру воздействия НКЖ на ферментативные мишени. Установлено, что в исследуемом диапазоне концентраций (1 мкМ-0.1 мМ) комплекс приводит к увеличению уровня циклических нуклеотидов. Так как их концентрацию *in vivo* регулирует фосфодиэстераза (ФДЭ), то в данной работе было также оценено влияние комплекса 1 на ее активность, ингибирующий эффект достигал 34,6% при инкубации с комплексом в концентрации в 10^{-4} М. Таким образом, установлено, что комплекс 1 и продукты его распада будут влиять на активность ключевых ферментативных систем, тем самым изменяя уровень циклических нуклеотидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке данного фонда (проект №22-73-10049, <https://rscf.ru/project/22-73-10049/>).

Список литературы

[1] Pokidova O.V., Novikova V., Emel'yanova N.S., Kormukhina A., Kulikov A. V., Utenyshev A.N., Lazarenko V., Ovanesyan N.S., Starostina A.A., Sanina N.A. // Dalt. Trans., 2023. Vol. 52, № 9. P. 2641–2662.

Получение нового полимерного электретного материала, содержащего в виде активного компонента комплексные соединения нитрата и перхлората никеля(II) с амидами

Малушко Е.Б.¹, Караваев И.А.¹, Савинкина Е.В.¹, Фомичев В.В.¹, Бузанов Г.А.², Кубасов А.С.², Ретивов В.М.³

¹*МИРЭА-Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

³*Национальный исследовательский центр Курчатовский институт, Москва, Россия*

E-mail: malushko2003@mail.ru

Цель настоящей работы – получение электретных полимерных пленок с высокими эффективной поверхностной плотностью зарядов и временем жизни электретного состояния путем интеркаляции полярных макромолекул комплекса нитрата и перхлората никеля(II) с различными лигандами в полимерную матрицу на основе диацетата целлюлозы [1].

Синтез комплексных соединений нитрата и перхлората никеля(II) с амидными лигандами (карбамид, ацетамид, N,N-диметилформамид) осуществляли из водных растворов в различных мольных соотношениях. Состав, фазовую чистоту и строение выделенных соединений определяли набором современных физико-химических методов анализа. Формирование полимерных пленок осуществляли из раствора комплекса (примерно 0,25 г.) в тетрагидрофуране (3 мл).

Результаты показывают, что сухое формирование полимерной диацетатной целлюлозной пленки из раствора в тетрагидрофуране с этиловым спиртом, содержащим полярные макромолекулы комплекса $Ni(NO_3)_2+4Ur$, в условиях приложенного к раствору постоянного электрического напряжения 2–4 кВ/см позволяет получать электретные полимерные материалы. Внедренные в полимерную пленку дипольные молекулы металлокомплекса вызывают появление на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, а также токов термостимулированной деполяризации модифицированных пленок дополнительных максимумов, величина которых существенно увеличивается с ростом концентрации молекул.

Список литературы

[1] Savinkina E.V., Efimova N.A., Grigoriev M.S., Davydova M.N., Fomichev V.V., Ageeva T.A. // J. Coord. Chem. 2022. V. 75. N 3–4. P. 362–371.

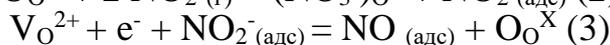
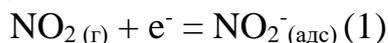
Газочувствительные материалы на основе нанокристаллического InVO_4 для селективного определения NO_2 и его сравнение с V_2O_5 и In_2O_3

Можаров Я.М., Марикуца А.В.

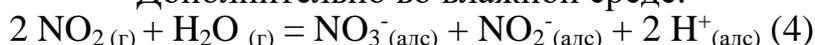
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: yarik.mozh@gmail.com

Газовые сенсоры имеют большое практическое значение. Полупроводниковые газовые сенсоры обладают преимуществами высокой чувствительности к следовым концентрациям газов, стабильности, дешевизны и простоты эксплуатации. Основная проблема полупроводниковых газовых сенсоров – недостаток селективности определения газов. На данный момент газовая чувствительность многих полупроводниковых сложных оксидов остаётся не изученной. Цель данной работы — определение влияния состава оксида на газовую чувствительность на примере V_2O_5 , In_2O_3 и InVO_4 и определение механизма взаимодействия InVO_4 с NO_2 в сухой и влажной атмосфере. In_2O_3 был получен методом осаждения, а V_2O_5 и InVO_4 – с помощью гидротермального метода. Средний размер кристаллитов полученных образцов составил от 20 до 50 нм, а площадь поверхности около $15 \text{ м}^2/\text{г}$. Согласно результатам РФА, все образцы получились однофазными. На основе образцов были изготовлены газовые сенсоры и проведены измерения газовой чувствительности для различных газов-восстановителей в сухой и для NO_2 в сухой и во влажной среде. Показано, что сенсор на основе InVO_4 -НТ обладает высокой селективностью к NO_2 при температуре $100\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ и более высоким сенсорным сигналом к NO_2 по сравнению с простыми оксидами. Были проведены измерения газовой чувствительности на NO_2 во влажной среде. Показано, что сенсорный сигнал на NO_2 растет с увеличением влажности. Механизм взаимодействия с газами-восстановителями был исследован методом ИК-in-situ спектроскопии. Было установлено, что в In_2O_3 и InVO_4 наблюдаются пики, соответствующие NO_2^- и NO_3^- , в InVO_4 дополнительно наблюдаются пики, соответствующие NO и NO_2 . Наличие дополнительных пиков свидетельствует о наличии дополнительного механизма, чем объясняется более высокая газовая чувствительность. Во влажной среде интенсивность пика NO_2^- и одного из пиков NO_3^- повышается, что свидетельствует о протекании дополнительной реакции образования данных ионов с использованием молекул воды, чем обусловлено повышение газовой чувствительности. Нами был предложен следующий механизм реакции в сухой среде:



Дополнительно во влажной среде:



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10038.

**Количественное определение содержания кумарина в
Melilotus officinalis (L.) методом ВЭЖХ**

Мулюкин М.А.¹, Бараненко Д.А.²

¹Сургутский государственный университет, Сургут, Россия

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mulyukin_ma@surgu.ru

Melilotus officinalis (L.) Pall (донник лекарственный) – двулетнее травянистое растение семейства Fabaceae. Трава донника содержит кумарин (до 0,9% в цветках), обладающий приятным запахом. Кумарин, входящий в состав донника, угнетает центральную нервную систему, обладает противосудорожным и наркотическим действием [1].

Использованная в настоящей работе надземная часть *M. officinalis* заготовлена на территории Ханты-Мансийского автономного округа-Югры в период цветения (2023 г.). Собранное сырье было высушено на воздухе без доступа прямых солнечных лучей. Количественное определение кумарина в надземной части донника лекарственного осуществлялось с использованием метода ВЭЖХ. При этом проводилось исследование влияния различных параметров экстракции позволяющих извлекать максимальное количество кумарина из сырья данного растения: влияние концентрации растворителя, способа экстрагирования, температуры, времени экстракции, а также влияния соотношения сырья и экстрагента.

Растительное сырье подвергали экстракции в соотношении сырья и экстрагента 1:50/1:100. В качестве экстрагента применяли этиловый спирт различной концентрации (40, 50, 60, 70, 80 и 90%). Извлечение получали с использованием ультразвуковой ванны, перемешивающего устройства и водяной бани. Полноту и влияние условий экстракции контролировали методом ВЭЖХ на микроколоночном жидкостном хроматографе «Милихром А-02» (ЗАО Институт хроматографии «Эконова») с использованием унифицированной хроматографической методики и базы данных, позволяющих при количественных расчетах не использовать стандартные образцы. Правильность методики анализа и корректность работы хроматографа периодически контролировалось путем хроматографирования многокомпонентного контрольного раствора (Тестовая смесь «БД-2003»). В ходе опытных испытаний, содержание кумарина варьировало от 0,12 до 0,24 % в пересчете на абсолютно сухое сырье, где наибольшее содержание было зафиксировано при использовании перемешивающего устройства и экстракции этиловым спиртом с концентрацией 40% в соотношении сырье:экстрагент 1:50.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (договор №18890ГУ/2023).

Список литературы

[1] Al-Snafi A. E. // IOSR Journal of Pharmacy. 2020. V. 10. Iss. 1. P. 26-36.

Определение жирорастворимых витаминов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором в кормах и кормовых добавках

Мысина Ю.С., Испирян А.З., Батов И.В., Белов С.В., Нестеренко И.С.
Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Москва, Россия
Email: y.mysina@vgnki.ru

Разработанный метод позволяет одновременно определять низкие концентрации жирорастворимых витаминов А (суммы ретинола и его сложноэфирных форм), Д₃ (холекальциферола), Е (суммы α-токоферола и его сложноэфирных форм) с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ МС/МС).

Подготовка проб кормов состоит из омыления спиртовым раствором гидроокиси калия для получения свободных форм витаминов и экстракции их гексаном, упаривание в токе азота и перерастворение сухого остатка в метаноле.

Работы проводились на жидкостном хромато-масс-спектрометре Agilent 6470 LC/TQ с источником ионизации ESI/AJS («Agilent Technologies Inc.», США.). Хроматографическое разделение проводили на колонке, заполненной обращенно-фазовым сорбентом, термостат колонки был установлен на 60 °С. Подвижная фаза состояла из раствора А (2 ммоль/дм³ формиата аммония в метаноле) и раствора Б (2 ммоль/дм³ формиата аммония в деионизированной воде) с градиентным режим подачи элюентов.

Детектирование пиков проводили методом регистрации множественных реакций (ММР). Для каждого соединения измеряли сигнал для трех ионов-продуктов. Более интенсивный пик ионов-продуктов служит для определения концентрации аналитов, остальные используются для подтверждения правильности определения.

С помощью компьютерной системы обработки данных для каждого ион-продукта устанавливают линейную градуировочную характеристику как зависимость массовой концентрации ион-продукта от площади пика. Калибровочные графики линейны в диапазоне: 0,07 - 7,0 мкг/см³ для витамина А, 0,0026 - 0,26 мкг/см³ для витамина Д₃, 0,31 - 12,5 мкг/см³ для витамина Е. Значение квадрата коэффициента корреляции для калибровочной кривой каждого аналита не менее 0,98.

Таким образом, разработанная на основе метода ВЭЖХ-МС/МС методика является чувствительной, воспроизводимой и пригодной для анализа кормов и кормовых добавок с низким содержанием жирорастворимых витаминов (А – 0,35-14,0 мг/кг, Д₃ – 0,0065-1,0 мг/кг, Е – 0,63-50,0 мг/кг).

Модификация порошков CVD-ZnSe для получения оптической керамики методом горячего прессования

Наумова А.В., Балабанов С.С., Тимофеева Н.А., Евстропов Т.О.

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: anna.naumova.01@bk.ru

Разработка технологии прозрачной керамики ZnSe перспективна для создания активных сред ИК-лазеров на его основе при легировании ионами Fe^{2+} , Cr^{2+} . Керамический синтез открывает возможность получения заданных в объеме оптического элемента концентрационных профилей ионов допантов, что в свою очередь определяет эффективность функционирования и достижимую мощность ИК-лазера. Целью работы является исследование влияния условий механического измельчения особо чистых CVD-порошков ZnSe на их гранулометрический состав и характеристики полученной из них оптической керамики ZnSe.

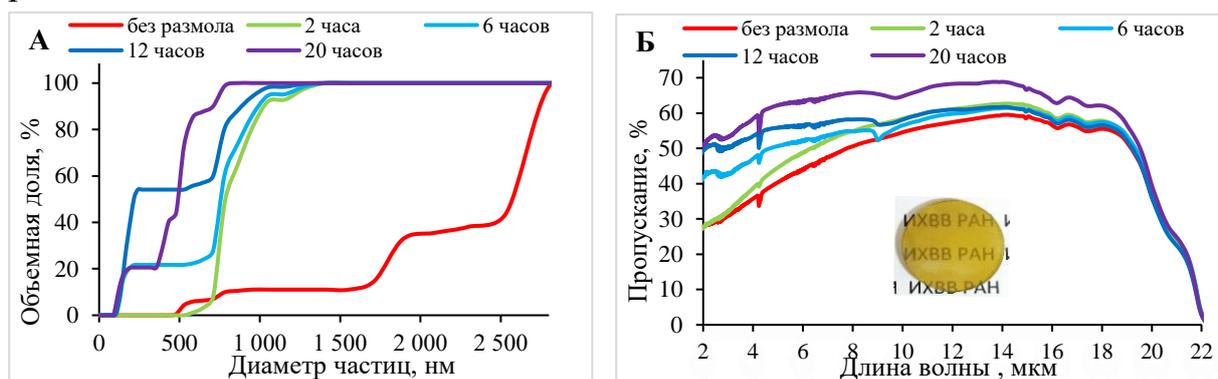


Рис.1 А - Интегральные кривые объемного распределения частиц по размерам для образцов порошков CVD-ZnSe с разным временем размола; Б - Спектры пропускания керамик ZnSe, полученных из порошков с разным временем размола, и внешний вид образца керамики.

Методом горячего прессования из порошков с разным временем размола получен ряд образцов прозрачных керамик ZnSe (рис.1Б). На основании данных ИК-Фурье спектроскопии (рис.1Б) выявлено, что с увеличением времени размола пропускание керамики ZnSe растет, что согласуется с уменьшением среднего размера частиц порошков. Максимальное пропускание (69% на длине волны 14 мкм) достигается при использовании CVD-порошков с временем размола 20 ч. Методом динамического светорассеяния установлено, что при оптимальном гранулометрическом составе средний размер частиц составляет 0,3 мкм, а максимальный не превышает 1 мкм (рис.1А). Методом оптической микроскопии исследованы структурные характеристики керамик ZnSe, выявлены корреляции между значением среднего размера зерна керамики ZnSe и ее светопропусканием. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00512, <https://rscf.ru/project/23-23-00512>

Выбор состава экстрагента для извлечения урана из продуктивных растворов выщелачивания отходов конверсионного производства

Нечкин М.А., Колтышев М.Е., Наливайко К.А., Титова С.М., Скрипченко С.Ю.
 Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.
 Ельцина, Екатеринбург, Россия
 E-mail: mihail00682@mail.ru

На сегодняшний день в приповерхностных хранилищах предприятий конверсионного производства урана накоплено внушительное количество урансодержащих радиоактивных отходов, представляющих большую опасность для экологии прилегающих территорий и здоровья граждан. Поэтому разработка технологии переработки РАО с целью сокращения их объемов и возврата урана в ядерно-топливный цикл является актуальной задачей. Эффективным способом переработки урансодержащих шламов является выщелачивание серной кислотой с последующим концентрированием урана методом экстракции.

Целью работы является определение состава экстрагента, обеспечивающего максимальное извлечение урана из продуктивных растворов сернокислотного выщелачивания шламов.

Продуктивный раствор состава, г/дм³: U – 0,263; Fe – 1,085; Ca – 0,595; Ti – 0,030; Zr – 0,012; Ce – 0,009; H₂SO₄ – 70,01 направляли на экстракцию как индивидуальными экстрагентами (Д2ЭГФК – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, ТБФ – трибутилфосфат, ТОА – триоктиламин), разбавленными в инертном растворителе Shellsol D60, так и синергетными смесями (Таблица 1). Экстракция проводилась в течение 15 мин при соотношении фаз О:В=1:5.

Таблица 1. Степени экстракции и коэффициенты распределения урана

Состав экстрагента	Коэффициент распределения D, отн. ед.	Степень извлечения R, %
7%ТБФ	0,64	11,38
7%ТОА	5,04	50,21
7%Д2ЭГФК	16,88	77,14
5%ТОА+5%ТБФ	1,20	19,29
7%Д2ЭГФК+0,5%ТОА	37,66	88,28
7%Д2ЭГФК+1%ТБФ	98,89	95,19
7%Д2ЭГФК+5%ТБФ	190,51	97,44
7%Д2ЭГФК+1%ТБФ +0,5%ТОА	77,34	94,01
7%Д2ЭГФК+5%ТБФ+0,5%ТОА	115,39	96,23

По результатам работы можно отметить, что экстракция синергетными смесями 7%Д2ЭГФК+5%ТБФ и 7%Д2ЭГФК+5%ТБФ+0,5%ТОА является наиболее эффективным методом извлечения урана из сернокислых растворов выщелачивания шламов конверсионного производства.

**Синтез и кристаллическая структура нового медного оксосульфата
(Ag_{0.89}Na_{0.11})₂(Cu₅O₂)(SO₄)₄**

Николаевич Г.В.¹, Чаркин Д.О.¹, Сийдра О.И.²

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

²Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия.

E-mail: gleb.nikolaevich@chemistry.msu.ru

Систематические исследования безводных медно-сульфатных систем, а особенно новых субструктур оксида меди с новыми координационными средами, благодаря необычному расположению магнитоактивных катионов Cu²⁺ с высокой вероятностью приведут к новым веществам — прототипам функциональных магнитных материалов [1].

Путём твердофазного синтеза были получены кристаллы нового оксосульфата (Ag_{0.89}Na_{0.11})₂(Cu₅O₂)(SO₄)₄: смесь Ag₂SO₄, Na₂SO₄, CuSO₄ и CuO отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах до температур, близких к температуре плавления. На поверхности образца обнаружили сине-зелёные кристаллы. По данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа установили пространственную группу *P*-1 (триклинная), *a* = 6.1274(1)Å, *b* = 6.8781(2)Å, *c* = 8.5684(2)Å, *α* = 84.447(2)°, *β* = 84.757(2)°, *γ* = 74.940(2)°, *V* = 346.25(1)Å³.

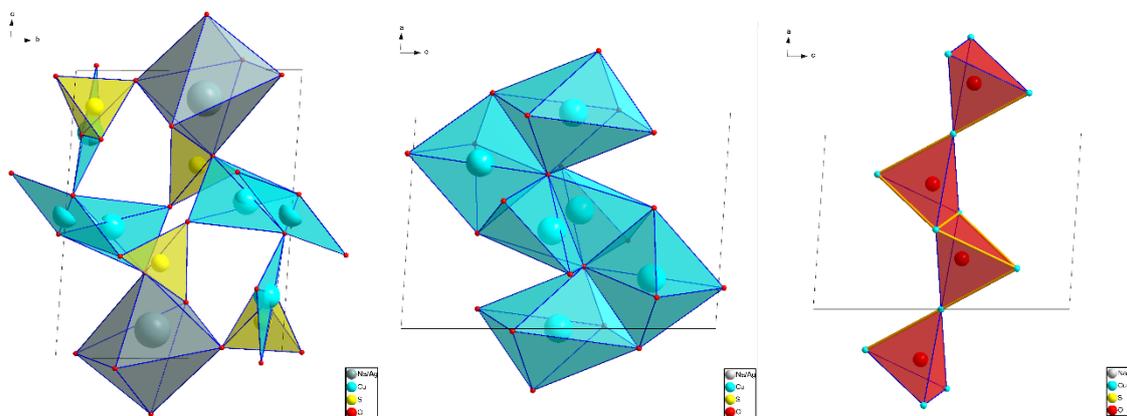


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры и цепочки связанных полиэдров.

Медь находится в окружении искажённых кислородных октаэдров и неправильных пятивершинников, связанных в цепочку по рёбрам. Такая координация наблюдается и в других многокомпонентных сульфатах меди [2]. Чётко видны цепочки полиэдров [O₂Cu₅], образующиеся из тетраэдров [OCu₄], связанных по рёбрам и по вершинам.

Список литературы

- [1] O.I. Siidra, D.O. Nekrasova, D.O. Charkin et al. // Mineralogical Magazine. 2021. P. 1–15.
 [2] O.I. Siidra, D.O. Charkin, V.M. Kovrugin, A.S. Borisov // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. 2021. Vol. 77. P. 1003–1011.

Химическое исследование состава воздуха города Алексинац через анализ атмосферных осадков

Николич Э.

Алексиначка гимназия, Алексинац, Республика Сербия

E-mail: emilijan144@gmail.com

Исследование химического состава осадков – наиболее простой и доступный способ наблюдения за общим загрязнением воздуха городских экосистем. Данные об экологическом состоянии воздуха представляют интерес для города Алексинац (юго-восток Сербии) в окрестностях которого находится ряд известных месторождений термальных вод. Такие исследования проводятся впервые и имеют значение для экономического развития города, как потенциального центра бальнеологического туризма Сербии.

Целью данного исследования является оценка состояния воздуха с использованием химических методов, а определение факторов, влияющих на возможное подкисление осадков в регионе. Мною отработаны методы сбора и анализа состава атмосферных осадков, проведен мониторинг их степени кислотности (величин рН) и степени минерализации, анализ синоптической ситуации и параметров окружающей среды, способных оказать влияние на химический состав воздуха.

Основными методами являются: титриметрический анализ, потенциометрический метод определения рН, а также гравиметрический метод определения минерализации (сумм ионов). Работа проводилась с декабря 2023 по февраль 2024 года на базе химической лаборатории гимназии города Алексинац. Ежедневный забор в двух точках с проведением анализа в течении 24 часов обеспечивает репрезентативность исследований. Выборка данных представлена в таблице:

	07.12.23	14.12.23	22.12.23	05.01.24	09.01.24	20.01.24	12.02.24	21.02.24	24.02.24
рН (ед.) потенциометрия	5,6	5,45	5,1	5,5	5,55	5,5	5,45	5,3	5,2
рН (ед.) титрование	5,6	5,2	5,1	5,4	5,7	5,6	5,75	5,3	5,2
Минерализация (мг/дм ³)	10	12	16	10	16	4	12	12	16

В ходе исследования установлено, что изменения значений рН незначительны: от 5,1 ед. до 5,75 ед. , находятся выше нижней границы естественного закисления атмосферных осадков (рН=5,0 ед.) и близко к среднему значению незагрязненных дождевых вод (рН=5,6 ед.) Смещение уровня рН в сторону закисления в зимний период может быть обусловлено точечными источниками загрязнения в г.Алексинаце (котельные и печное отопление). Минерализация атмосферных осадков также лежит в пределах допустимых значений (3,1 мг/дм³ - 21,1 мг/дм³) и составляет от 4 до 16 мг/дм. Это позволяет сделать вывод о незагрязненности атмосферного воздуха в г. Алексинац.

Влияние длины алкоксизаместителя на кристаллическую структуру комплексов Tc(V) с пипразином

Новиков А.П.^{1,2}, Волков М.А.², Герман К.Э.², Григорьев М.С.²

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва, Россия

E-mail: tony.novickoff@yandex.ru

Внимание к соединениям Tc(V) связано с использованием координационных соединений атомного изомера ^{99m}Tc в радиофармацевтике. В работе были получены и структурно охарактеризованы десять новых гомологичных (от CH₃ до C₁₀H₂₁) алкокси-комплексов Tc(V) с пипразином с общим строением TcOCl₂Pyr₂OAlk. Во всех структурах атом технеция имеет в своем окружении в *транс*-положениях два пипразина, два хлора и два кислорода через один из которых присоединен углеводородный заместитель. В структурах, длины связей и геометрия технециевого окружения (TcO₂Cl₂N₂) меняются незначительно, и кристаллическую упаковку можно представить как слоистую. Ароматические кольца во всех комплексах лежат в одной плоскости (кроме комплекса с C₃H₇), но по-разному повернуты относительно оси Cl-Tc-Cl. Длина радикала влияет на его положение относительно технеций-ароматического фрагмента. Начиная с C₈, алкокси-радикал поворачивается перпендикулярно плоскости TcN₂Cl₂. Молекулы комплексов связаны во всех структурах преимущественно за счет водородных связей. Однако, большую роль в соединении с CH₃ играют π-стекинговые взаимодействия, а в остальных - галоген-π-взаимодействия.

Проведенный анализ поверхностей Хиршфельда описанных соединений показал, что с увеличением длины углеводородного заместителя от CH₃ до C₁₀H₂₁ процент взаимодействия H···H в кристаллах увеличивается с 28% до 59%, но снижается доля взаимодействий Cl···H/H···Cl (27,5-17,8%). Показана хорошая корреляция длин связей внутри комплексов и геометрии технециевого окружения между DFT моделями и экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 23-73-01068).

Примесное поглощение ионами меди (II) в вольфраматсодержащем теллуритно-цинкатном стекле

Носов З.К., Замятин О.А., Краснов М.В.

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

E-mail: zaharnosov97@gmail.com

Теллуритные стекла на протяжении последних десятилетий привлекают к себе значительное внимание в качестве перспективного оптического материала для исследования поведения ионов редкоземельных и переходных элементов. Тройная система $\text{TeO}_2\text{--ZnO--WO}_3$, обладает достаточно широкой областью стеклообразования, а также приемлемыми температурами синтеза стекла, что позволяет рассматривать данную матрицу в качестве базы для легирования 3d-элементами и изготовлением оптических фильтров на их основе. В роли примесного атома, существенно изменяющего окно прозрачности стекла, может выступать медь, введение которой вызывает появление широкой полосы поглощения и позволяет получить заданный уровень пропускания в требуемой спектральной области.

Исходными макрокомпонентами для синтеза стекол были: ортотеллуровая кислота, паравольфрамат аммония и гексагидрат нитрат цинка, а легирующим компонентом являлся нитрата меди(II). Прекурсоры смешивались в заданном соотношении для получения стекла состава $72\text{TeO}_2\text{--}18\text{ZnO--}10\text{WO}_3$, шихта тщательно перетиралась в фарфоровой ступке, а далее к ней добавлялось рассчитанное количество нитрата меди(II) до достижения заданной концентрации ионов Cu^{2+} . После чего, смесь прогревалась при температуре 450°C , а далее расплавлялась в муфельной печи при 800°C . Расплав выливался в форму, а полученное стекло отжигалось в течение часа при 350°C .

Спектры пропускания стекол были зарегистрированы на образцах толщиной от 0.15 до 0.38 см после предварительной полировки и доведения до плоскопараллельного состояния их поверхности. Запись проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 0.35–2.7 мкм с шагом сканирования 0.5 нм.

На спектрах было зафиксировано наличие интенсивной полосы поглощения с максимумом при ~ 810 нм, обусловленной суперпозицией трех электронных переходов: ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$, ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ и ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$, обусловленных ионами меди (+2). На основе исследования серии стекол с различным содержанием Cu^{2+} была построена спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения во всем диапазоне исследованных длин волн, который составил $(49.1 \pm 0.4) \times 10^2 \text{ дБ}/(\text{км} \times \text{ppm})$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №22-73-10099).

Влияние состава молочного жира на выявление фальсификации говяжьим жиром

Осинова Е.С., Белов С.В., Сысуева С.В., Нестеренко И.С.

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

E-mail: e.osinova@vgnki.ru

Для выявления влияния состава молочного жира на наличия фальсификации были проведены исследования смесей молочного жира с добавлением массовой доли животного жира в количестве 15%- 45%. При проведении эксперимента выбраны два характерных типа молочного жира: с приблизительно одинаковым содержанием пальмитиновой (26%) и олеиновой (29%) кислот (тип1) и (тип2) с максимально возможным для молочного жира содержанием пальмитиновой кислоты (32%) и минимально возможным для молочного жира содержанием олеиновой кислоты (20%). В приготовленных смесях определяли жирнокислотный состав, соотношение метиловых эфиров жирных кислот по ГОСТ 32262, содержание молочного жира, триглицеридный состав, а также расчёт говяжьего жира по ГОСТ Р 70238.

4 смеси говяжьего жира (15-45%) с молочным жиром (тип1): выявлено несоответствие нормам, установленным для молочного жира по жирнокислотному составу, соотношению метиловых эфиров жирных кислот, триглицеридному составу. Содержание молочного жира соответствует ожидаемому. Содержание говяжьего жира по расчётной формуле выявляет фальсификацию молочного жира.

4 смеси говяжьего жира (15-45%) с молочным жиром (тип2): выявлено несоответствие нормам, установленным для молочного жира по жирнокислотному и триглицеридному составам. Содержание молочного жира соответствует ожидаемому. Соотношение метиловых эфиров жирных кислот соответствует диапазонам, установленным для молочного жира. Расчёт говяжьего жира по формуле не выявляет фальсификацию молочного жира (нижний предел определения говяжьего жира 25%).

Таким образом, показано влияние состава молочного жира на возможность выявления фальсификации его говяжьим жиром с применением установленных методик исследования. В смесях с молочным жиром (тип2) не удалось обнаружить фальсификацию ни расчётом соотношений метиловых эфиров жирных кислот, ни расчётом говяжьего жира даже при содержании говяжьего жира в смеси 45%.

Исследование стабильного треугольника NaCl–Na₂CrO₄–RbI

Плешаков К.Д., Егорова Е.М.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: pleshakovkd2001@mail.ru

Расплавы и растворы различных солей щелочноземельных металлов отвечают требованиям, которым должны соответствовать электролиты для химических источников тока, в роли которых применяют особые составы, которые способны разлагаться на ионы и проводить электрический ток [1].

На рисунке представлена проекция ликвидуса на треугольник составов квазитрехкомпонентной системы NaCl–Na₂CrO₄–RbI (рис. 1). Данные по элементам ограничения системы взяты из справочной литературы [2 – 4].

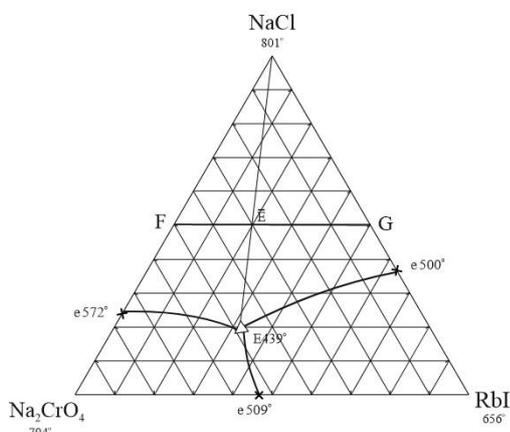


Рис. 1. Стабильный треугольник NaCl–Na₂CrO₄–RbI.

Изучение фазовых равновесий в системе осуществляли методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении. В результате определены состав и температура плавления трехкомпонентной эвтектики E: 439°С, 20% NaCl, 48% Na₂CrO₄, 32% RbI. Состав кристаллизующих фаз был подтвержден методом рентгенофазового анализа.

Список литературы

- [1] Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. – Киев: Наук. думка, 1988. – 192 с.
- [2] Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещатина И.П. // М.: Изд-во АН СССР, 1961. – Т.1. – 845 с.
- [3] Бабенко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. // Журн. неорган. химии. – 2019. – Т. 64. – № 7. – С. 746-753.
- [4] Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. // М.: «Металлургия», 1977. – 359 с.

Влияние условий осаждения на структуру и морфологию порошков α - Al_2O_3

Поздова Т.С., Болдин М.С., Пермин Д.А., Назмутдинов М.Д.,
Сметанина К.Е.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: pozdova@unn.ru*

Высокодисперсные порошки оксида алюминия Al_2O_3 являются важным сырьем для получения изделий из технической и функциональной керамики. По совокупности характеристик (равноосная форма частиц и их размер, отсутствие агломератов частиц, монофазность) наилучшими свойствами, с точки зрения возможности формирования плотной субмикронной структуры керамики при спекании, обладают порошки, полученные методом осаждения из растворов. Несмотря на большое количество публикаций относительно выбора условий и организации процесса осаждения прекурсоров α - Al_2O_3 , влияние ряда технологических параметров на морфологию и формирование фазового состава не рассматривается, либо в публикациях приводятся противоречивые сведения. Данная работа была посвящена исследованию кристаллической структуры и дисперсности порошков оксида алюминия, синтезированных при разном значении кислотности среды.

Для синтеза высокодисперсных порошков-прекурсоров α - Al_2O_3 использовали метод обратного осаждения из раствора. В качестве неорганической соли алюминия был взят раствор кристаллогидрата нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, в качестве соединения – осадителя был выбран раствор гидрокарбоната аммония NH_4HCO_3 . Формирование фазы продукта осаждения – гидрокарбоната алюминия-аммония $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ устанавливалось методом рентгенофазового анализа. Исследовано влияние значения кислотности среды при осаждении на размер, морфологию и фазовую однородность образующихся порошков оксида алюминия. Исходя из результатов РФА прокаленных порошков гидрокарбоната алюминия-аммония, синтезированных в диапазоне $\text{pH} = 5 - 6$ видно, что формирование α -фазы оксида алюминия происходит при 1100°C . В то же время в порошках, полученных при значениях $\text{pH} > 7$ после прокаливания при 1100°C , присутствуют примеси θ - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 фаз, образование α -фазы в этих порошках происходит только при 1200°C . Установлено, что все порошки оксида алюминия имеют области когерентного рассеяния в диапазоне 23 - 29 нм. Методом БЭТ установлено, что наибольшую удельную площадь поверхности ($16,29 \text{ м}^2/\text{г}$) имеет оксид алюминия, полученный из гидрокарбоната алюминия-аммония, осажденного при $\text{pH} = 10$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда: грант РНФ, Проект 20-73-10113-П.

Синтез мелкодисперсных оксидов рзэ, образующихся при термоллизе координационных соединений нитратов редкоземельных элементов с N,N-диметилацетамидом

Полухин М.С.¹, Караваев И.А.¹, Савинкина Е.В.¹, Бузанов Г.А.², Кубасов А.С.², Григорьев М.С.³, Ретивов В.М.⁴

¹*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

³*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

⁴*Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия*

E-mail: polukhin.max2019@yandex.ru

Получение оксидов РЗЭ в мелкодисперсном состоянии представляет большой интерес как для фундаментальной химии, так и для химической технологии, поскольку они имеют важное значение при получении функциональных материалов: полупроводниковых материалов, защитных покрытий, катализаторов, люминофоров, твердотельных топливных элементов.

Одним из методов получения мелкодисперсных и наноразмерных оксидов РЗЭ является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в модификации «горения растворов» (solution combustion synthesis).

В настоящей работе представлены условия получения и идентификации мелкодисперсных оксидов Ln_2O_3 , Pr_6O_{11} , CeO_2 , Tb_4O_7 , где $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Er}$ путем термоллиза ранее синтезированных и охарактеризованных совокупностью методов анализа (СНН-анализ, РФА, комплексонометрическое титрование, ИК-спектроскопия, ESI-масс-спектрометрия, PCA) координационных соединений: $[\text{La}(\text{DMAA})_{3.7}(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Ce}(\text{DMAA})_2(\text{NO}_3)_4][\text{Ce}(\text{DMAA})_5(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Ln}(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]$, где $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Er}$. Для выделенных КС был проведен комплексный термический анализ, изучено их термическое поведение на воздухе совокупностью методов ТГА-ДСК. Также были установлены температурные интервалы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, составляющие 275–400 °С, кроме того, определены температуры формирования оксидных фаз, значения которых лежат в интервалах от 550 °С до 620 °С.

Фазовый состав и морфология полученных оксидов были определены методами РФА и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), размер блоков полученных оксидов варьируется 50 – 200 нм.. А также для некоторых оксидов согласно теории БЭТ было определено значение удельной площади поверхности для La_2O_3 (18.80 м²/г), CeO_2 (65.15 м²/г), Sm_2O_3 (3.47 м²/г).

Структуры на основе одиночных стержней кремния, легированного серой

Попеленский В.М.¹, Сапков И.В.¹, Винокуров А.А.¹, Бубёнов С.С.¹,
Кононов Н.Н.², Кузнецова Т.А.¹, Дорофеев С.Г.¹

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

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
E-mail: popelensky.vm@gmail.com

Микростержни кремния представляют интерес в качестве материала для солнечных панелей, анодов в литий-ионных батареях и других устройств.

В данной работе были получены структуры из одиночного стержня кремния, покрытые титановыми электродами для обеспечения омического контакта (рис. 1). Стержни были выращены и легированы отжигом в парах серы [1]. Они имеют длину до 500 мкм и диаметр около 5 мкм.

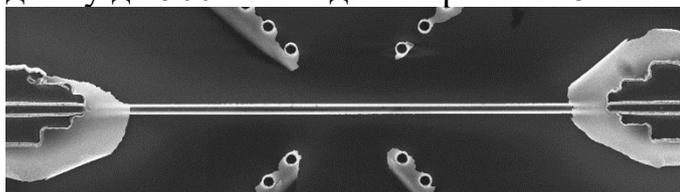


Рис. 1. Стержень Si, покрытый электродами из Ti.

Электрические свойства образца исследованы в диапазоне температур 25-105С° (рис. 2). ВАХ образца симметричны и имеют перегиб в области малых напряжений, связанный с дефектами на поверхности стержня. При повышении температуры перегиб ослабевает, сопротивление растёт от 36 до 46 кОм из-за рассеяния носителей зарядов на фононах.

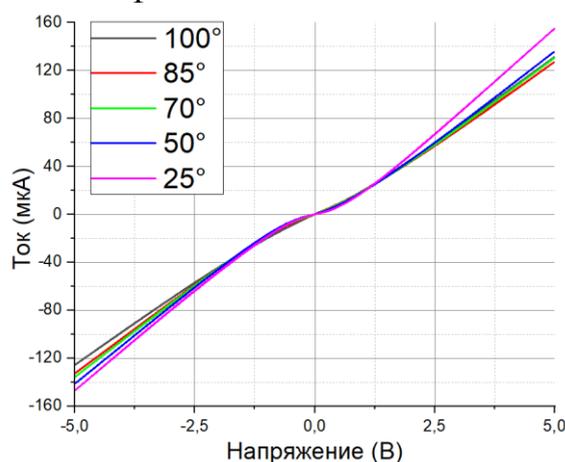


Рис. 2 ВАХ одиночного стержня в зависимости от температуры.

Свойства стержней сохраняются во времени и не деградируют в результате саморазогрева или окисления поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00540.

Список литературы

[1] A. A. Vinokurov, V. M. Popelensky, S. S. Bubenov et al. // Materials. — 2022. — Vol. 15, no. 24. — P. 8842.

Синтез, строение и тепловое расширение фосфатов $A_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (A – Na, K, Rb, Cs) и керамики на их основе

Потапов С.А., Фукина Д.Г., Назмутдинов М.Д.

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

E-mail: stepanen54@gmail.com

Материалам со структурами минералов коснарита $KZr_2(PO_4)_3$ и лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$ присущи высокие характеристики химической, термической и радиационной стойкости, способность вмещать большое число радионуклидов, технологических элементов и прочно их удерживать в своем составе. Поэтому они рассматриваются в качестве основы керамических материалов для иммобилизации радиоактивных отходов с целью изоляции их от биосферы.

В связи с этим целью данной работы является синтез фосфатов состава $A_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (A – Na, K, Rb, Cs), керамики на их основе и исследование теплового расширения.

Соединения синтезированы по золь–гель технологии с последующей термообработкой. Исходными реагентами для синтеза служили реактивы: АСI (A – Na, K, Rb, Cs), MgO, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $NH_4H_2PO_4$. Процесс гелеобразования протекал при температуре 95°C. Затем гели подвергали термообработке при 400–1000°C до завершения синтеза. После каждой стадии ступенчатой термообработки образцы диспергировали. Полученные образцы представляли собой поликристаллические порошки. Консолидацию порошка $Cs_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ проводили с использованием горячего прессования, обеспечивающего быстрое уплотнение материала и минимальную пористость готового изделия. Однофазные фосфаты $A_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (A – Na, K, Rb, Cs) были охарактеризованы методами методами РФА (Shimadzu LabX XRD-6000), СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа (JEOL JSM-7600F и OXFORD X-Max^N 80 (Premium)), ИК-Фурье спектроскопии (Shimadzu FTIR–840) и терморентгенографии (Anton Paar ТТК 450).

Данные РФА свидетельствуют, что образцы кристаллизуются в структурных типах: $Na_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ – NZP, а $K_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $Rb_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ и $Cs_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ – лангбейнита. Формирование структуры определенного типа в значительной мере определяется размером щелочного катиона, занимающего полости каркасных структур. Образцы со структурой лангбейнита имеют кубические элементарные ячейки. При переходе от K-образца к Rb- и $Cs_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ параметр элементарной ячейки *a* и объем ячейки увеличиваются с ростом ионного радиуса щелочного катиона. Методом терморентгенографии определены температурные зависимости кристаллографических параметров $Cs_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ в диапазоне температур от –130 до 200°C и его термический коэффициент линейного расширения. Фосфат расширяется изотропно.

Плазмохимический синтез тонких пленок β -Ga₂O₃-GaN

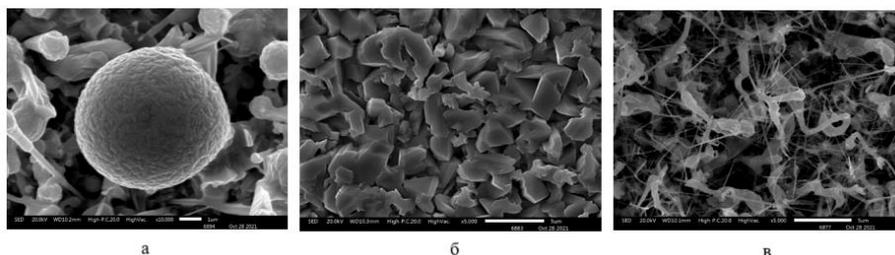
Мочалов Л.А., Кудряшов М.А., Вшивцев М.А., Прохоров И.О., Князев А.В.,
Слаповская Е.А.

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

E-mail: igorprokhorov1998@yandex.ru

Оксид галлия обладает превосходной структурной стабильностью при очень высоких температурах, имеет огромный потенциал для реализации газовых сенсоров, работающих в экстремальных условиях [1]. Потребность оптимизации электропроводящих, оптических и газочувствительных свойств β -Ga₂O₃ требует развития новых методов получения этого материала с возможностью точного задания концентрации допирующего элемента. Для β -Ga₂O₃ одной из легирующих примесей может являться азот, который способен замещать кислородные вакансии в исходном оксиде галлия [2]. Целью данной работы является прямой одностадийный плазмохимический синтез наноструктурированных тонких пленок β -Ga₂O₃, легированных азотом.

Пары высокочистого галлия бN в элементарном виде доставлялись потоком газа-носителя (высокочистый водород (99.999 об.%) в крестообразное устройство смешения из высокочистого кварца. Газообразный высокочистый N₂ (99.999 об. %) в смеси с кислородом (99.999 об. %), подавался непосредственно в плазмообразующую смесь. Инициирование реакции взаимодействия элементов происходило в плазменном разряде, твердые продукты реакции осаждались на нагреваемую до 350 °С подложку, выполненную из высокочистого ориентированного полированного сапфира. Полученные СЭМ-изображения приведены на рис. 1.



а – 2%, б – 5%, в – 7%

Рис.1 СЭМ-изображения образцов оксида галлия, легированных нитридом галлия

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00053 «Разработка научных основ технологии получения хеморезистивных материалов для электронного носа на основе сложных наноструктурированных оксидных матриц».

Список литературы

- [1] M. Fleischer, H. Meixner // Sensors and Actuators B. 1991. Т. 4. P.437.
[2] L.L. Liu // Applied Physics A. 2010. Т.98. P.831.

Синтез и исследование фосфатов натрия-титана

Денисова А.О., Растрин Д.Р.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

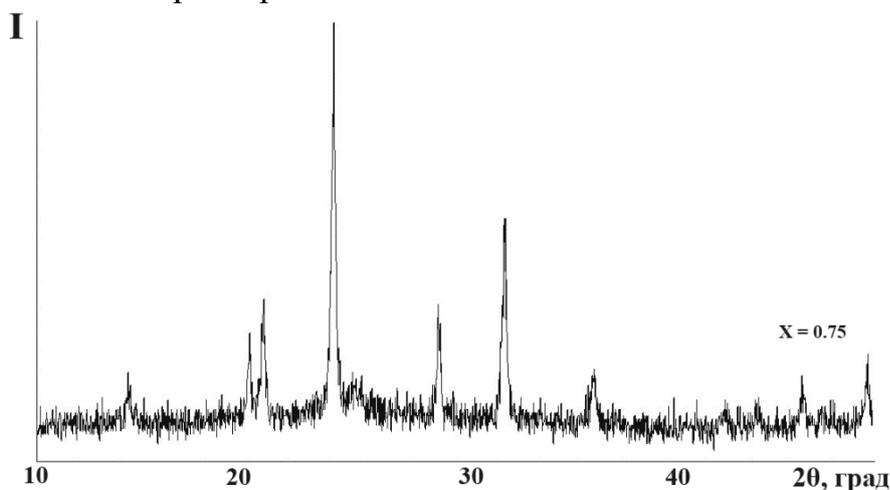
E-mail: rastrigin-daniil@mail.ru

Твердые растворы на основе сложных фосфатов структурного типа (NZP/NASICON) изучаются в связи с их термической, химической и радиационной стабильностью и способностью к замещению ионов во всех кристаллографических позициях с сохранением структуры. Изменение состава катионной и анионной частей таких систем обеспечивает формирование химически сложных продуктов с требуемыми свойствами.

В настоящей работе исследовано фазообразование фосфатов в ряду $\text{Na}_x\text{Ti}_{2.25-0.25x}(\text{PO}_4)_3$. Образцы синтезированы методом совместного осаждения из водных растворов с последующей термообработкой. В качестве исходных реагентов использованы растворы реактивов квалификации х.ч.: NaCl , TiOCl_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Реакционные смеси высушивали при температуре 95°C , а затем подвергали ступенчатому обжигу при 500 , 550 и 600°C в течение $70-100$ ч на каждой стадии.

Исследования рентгенограмм полученных фосфатов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) фильтрованном излучении, в диапазоне углов 2θ от 10 до 50° с шагом сканирования 0.02° .

Синтезированные образцы представляли собой порошки белого цвета. Результаты проведенного исследования показали образование в ряду $\text{Na}_x\text{Ti}_{2.25-0.25x}(\text{PO}_4)_3$ твердого раствора в интервале значений $0 \leq x \leq 1$. Температура синтеза фосфатов составила $550-600^\circ\text{C}$. Рентгенограммы фосфатов (рис. 1) проиндексированы в структурном типе NZP/NASICON. Рассчитаны их кристаллографические характеристики в зависимости от химического состава.

Рис.1 Рентгенограмма фосфата $\text{Na}_{0.75}\text{Ti}_{2.06}(\text{PO}_4)_3$

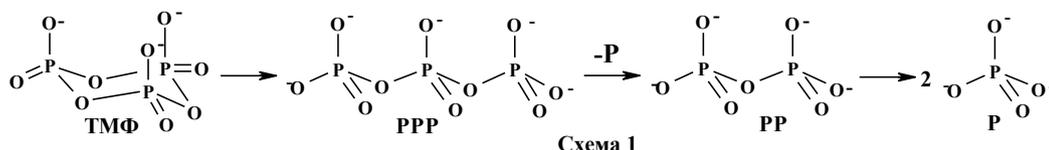
Исследование продуктов гидролиза триметафосфата $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ под действием ортофосфорной кислоты

Рахимова Л.Ю., Хайбрахманова Э.А., Тюмкина Т.В., Понеделькина И.Ю.

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: xakimova_luba@mail.ru

Циклический триметафосфат $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (ТМФ), пищевая добавка E452 и известный реагент для фосфорилирования спиртов и аминов, применяется в широком диапазоне pH. В кислой среде (0.1 н HCl) деструкция ТМФ происходит с образованием ортофосфорной кислоты H_3PO_4 [1]. Однако процесс гидролиза ТМФ под действием H_3PO_4 и продукты гидролиза не исследованы. В данной работе реакцию гидролиза ТМФ под действием H_3PO_4 осуществляли при 20 °С, начальная концентрация ТМФ в D_2O 0.25 ммоль/мл, H_3PO_4 – 0.60 ммоль/мл, pH 2-3, время – от 10 минут до 578 ч, т.е. до практически полного расходования ТМФ. Для идентификации и анализа продуктов применялся метод ^{31}P ЯМР,



позволяющий проводить реакцию в ЯМР-ампуле без выделения компонентов реакционной смеси. Согласно спектрам ^{31}P ЯМР продуктами гидролиза ТМФ (δ -21.6 м.д.) были триполифосфат PPP [δ -10.9 – -11.2 (д); -23.3 – -23.6 (т) м.д.], пирофосфат PP [δ -11.1 м.д. (с)] и монофосфат P (H_3PO_4 , δ ~0.2 м.д.) (схема 1). Их соотношение было рассчитано из отношения интегральной интенсивности каждого из соответствующих сигналов и приведено в табл. 1.

Таблица 1. Мольное соотношение ТМФ и продуктов его гидролиза в реакционной смеси

Время, ч	ТМФ/триполифосфат/пи-рофосфат/монофосфат
0.5	0.29:0:0:0.71
5	0.29:0.01:0:0.70
28	0.25:0.05:0:0.70
74	0.18:0.10:0.02:0.70
408	0.03:0.11:0.12:0.74
578	0.02:0.09:0.14:0.75

Гидролиз ТМФ в присутствии H_3PO_4 является медленной реакцией, на начальной стадии происходит с раскрытием цикла и образованием PPP, а заметные количества PP и H_3PO_4 появляются не ранее чем через 2.5 недели.

Список литературы

[1] Kura G., Nakashima T., Oshima F. // Journal of Chromatography A. 1987. V. 219. P. 385-391.

Координационные соединения нитрата и перхлората кобальта(II) с карбамидом и ацетамидом – прекурсоры при получении каталитически активного Co_3O_4 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Родригес Пинеда Р.А.¹, Савинкина Е.В.¹, Караваев И.А.¹, Волчкова Е.В.¹, Пастухова Ж.Ю.¹, Брук Л.Г.¹, Бузанов Г.А.², Кубасов А.С.², Ретивов В.М.³

¹Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА –
Российский технологический университет, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Москва, Россия

E-mail: rodriguez.pineda@yandex.ru

В настоящее время наноразмерный и ультрадисперсный тетраоксид трикобальта благодаря своим физико-химическим электрохимическим свойствам находит широкое применение в прикладной химии в качестве компонента при получении и переработке литий-ионных батарей, суперконденсаторов, сенсоров и ряде других технологий.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез из растворов (SCS) является перспективным методом получения оксидов переходных и редкоземельных металлов. Ключевым звеном в протекании данного процесса является образование координационных соединений, как промежуточных продуктов, в состав которых входит как частица-окислитель (нитрат/перхлорат-ион), так и частица-восстановитель, играющая также роль топлива (карбамид/ацетамид).

В настоящей работе показана возможность получения наноразмерного и ультрадисперсного Co_3O_4 путем термолиза комплексов состава $\text{Co}(\text{NO}_3/\text{ClO}_4)_2 - \text{Ur}/\text{AA} - \text{H}_2\text{O}$ в мольных соотношениях 1:4 и 1:6, среди которых получены и охарактеризованы ранее не описанные соединения: $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{AA})_6](\text{ClO}_4)_2$.

Состав, фазовую чистоту, кристаллическую и молекулярную структуру выделенных веществ подтверждали методами РФА, ИК-спектроскопии, комплексонометрического титрования, элементного и рентгеноструктурного анализа. Изучение термического поведения нитратных комплексов проводили с помощью ТГ-ДСК, перхлоратных – ТГ-ДТА. Каталитическая активность полученного оксида описана на основе модельной реакции эпоксидирования аллилового спирта в глицидол.

Показано, что при пиролизе координационных соединений образуются частицы размером 20–600 нм. Температура образования оксидной фазы с использованием ацетамида оказывается меньше, чем с карбамидом, на 5–20°С.

Применение металл-органических координационных полимеров для концентрирования и определения форм ртути

Романова Т.Е.^{1,2}, Волынкин С.С.³, Шуваева О.В.^{1,2}

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

³*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: romanova-toma@mail.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой класс соединений, перспективных для использования в аналитической химии благодаря значительной площади поверхности, регулируемой пористости, наличию функциональных органических лигандов и открытых металлических центров, которые кажутся весьма привлекательными с точки зрения их применения в качестве сорбентов для извлечения, разделения и концентрирования элементов.

Благодаря высокой пористости и большой площади удельной поверхности, ненасыщенным участкам металлов и модифицируемым органическим линкерам МОКП и их наноккомпозиты могут взаимодействовать с гостевыми молекулами. Кроме того, их свойства и стабильность делают их подходящим сорбентом для ТФЭ и ТФМЭ при эффективной и селективной экстракции аналитов. Если говорить про ртуть, то число работ, описывающих предварительную подготовку образцов значительно меньше, чем число работ, посвященных использованию МОКП в качестве сенсоров.

Несмотря на то, что некоторые МОКП, например, такие, как UiO-66, можно синтезировать методом, обеспечивающим низкую себестоимость продукта при выходе более 90%, перспективным представляется возможность получения регенерируемых сорбентов.

Перспективным соединением с этой точки зрения представляется Zr-ttdc, МОКП на основе циркония и тиентиофендикарбоновой. Теоретически, данный координационный полимер, может использоваться для селективной сорбции или разделения химических форм ртути и ряда халькофильных элементов. Важным отличием данного МОКП от UiO-66 является реализация хемосорбции, за счет образования координационных связей между активными сорбционными центрами и атомами ртути. При этом, в отличие от МОКП с сульфгидрильными группами, данный МОКП позволяет не только селективно концентрировать ртуть, но и обеспечивать регенерацию сорбента, за счет более слабых взаимодействий с Hg.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01154.

Синтез и свойства карбонатапатитов с различной морфологией

Рындык М.П.^{1,2}, Кретов Е.А.^{1,2}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
Москва, Россия

E-mail: mpryndyk@edu.hse.ru

Создание эффективных синтетических материалов для костной хирургии является актуальной задачей. Широко применяются гидроксиапатит (НАр) и α - и β -трикальцийфосфаты (ТСР), однако фундаментальным недостатком этих фаз является неудовлетворительная скорость резорбции, слишком высокая для ТСР и слишком низкая для НАр. Возможное решение проблемы основано на использовании карбонизированных апатитов (carbonated apatite, САр), имеющих скорость резорбции, промежуточную между НАр и ТСР и приемлемую биосовместимость. В 2017 году использование САр было одобрено в Японии [1], однако химическая и морфологическая неоднородность САр ограничивает перспективы их широкого применения в медицине. Целями настоящего исследования являлись разработка метода синтеза морфологически однородного САр, исследование особенностей его резорбции *in vitro* и *in vivo*, изучение биосовместимости. Взаимодействием Ca[EDTA], NaHCO₃/Na₂CO₃ и NaH₂PO₄/Na₂HPO₄ в гидротермальных условиях нами были синтезированы микроразмерные узкодисперсные карбонатапатиты пластинчатой (САр-Р) и гексагональной морфологии (САр-Н) [2]. Состав и строение полученных соединений были изучены методами XRD, FT-IR, EDX. Термохимические свойства были исследованы методами DSC и TGA. Мы показали, что САр-Р и САр-Н демонстрируют скорость резорбции *in vitro* и *in vivo*, промежуточную между НАр и ТСР, и превосходную биосовместимость[3].

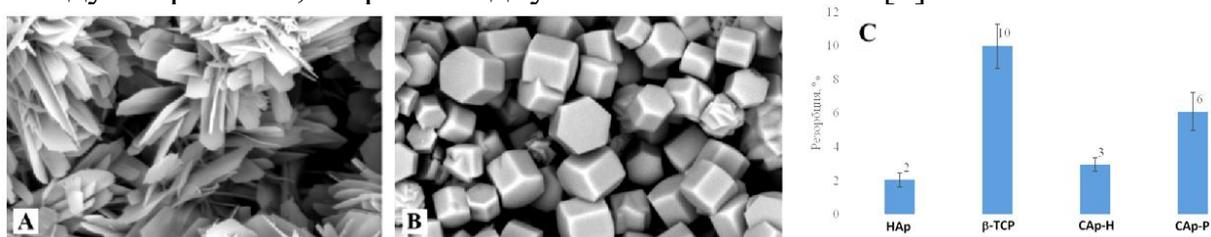


Рис. 1. А Карбонатапатит с пластинчатой морфологией, САр-Р; В Карбонатапатит с гексагональной морфологией, САр-Н; С Сравнительная эффективность резорбции *in vivo* для НАр, β -ТСР, САр-Н, САр-Р

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 21-73-30010)

Список литературы

- [1] Hayashi K. // ACS Appl. Bio Mater. 2020. V.3. N. 3. P. 1787–1795
 [2] Nifant'ev I.E., Kretov E.A. // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. P. 4976–4989
 [3] Nifant'ev I.E., Ryndyk M.P. // ACS Appl Bio Mater. 2023. V.6. N.11. P. 5067–5077

Получение халькогенидов кадмия методом плазмохимического осаждения

Сафронова С.С., Вшивцев М.А., Мочалов Л.А., Кудряшов М.А., Прохоров И.О.,
Слаповская Е.А.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: Ssafnn@mail.ru*

Сульфид кадмия (CdS) - полупроводниковый материал II–VI группы, который исследуют из-за широкого спектра применения в полупроводниковых лазерах, фотоэлементах, фотодиодах, светодиодах и т.д. Благодаря высокой запрещенной зоне (E_g) (около 2,42 эВ), он выделяется как важный полупроводниковый материал для изготовления оконного слоя в тонкопленочных солнечных элементах с поликристаллическим гетеропереходом n-CdS/p-CdTe.

Осаждение тонких плёнок происходило на подложки из высокочистого стекла размером 10x10x1 мм при мощности плазмы от 25 до 100 Вт. В качестве исходных реагентов использовались элементарные Cd (99.9999%), S (99.99999%). В качестве плазмообразующего газа и газа носителя использовался Ar (99,999%). Элементы загружались в специальные емкости, выполненные из высокочистого кварца и снабженные резистивными нагревателями и термопарами для контроля температуры.

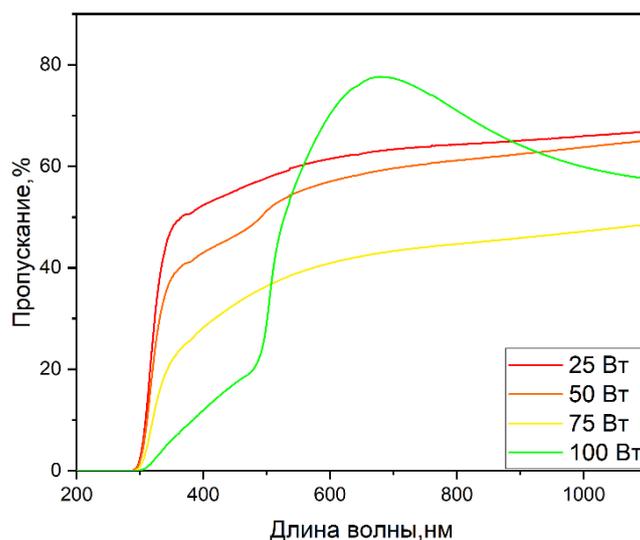


Рис. 1. Спектр пропускания тонких пленок CdS

Спектр пропускания, полученный для выращенных образцов тонких пленок CdS в оптическом окне 200–1100 нм при различной мощности плазмы, показаны на рис. 1. Из спектра видно, что средний коэффициент пропускания увеличивается за пределами 300 нм в диапазоне от 100 до 25 Вт.

Показано, что тонкие пленки CdS можно получать методом плазмохимического осаждения, при чем средний коэффициент пропускания будет увеличиваться с уменьшением мощности плазмы, что говорит об улучшении кристалличности пленки.

Синтез тонких пленок PbSe методом химического осаждения из газовой фазы и их сенсibilизация

Мочалов Л.А.¹, Кудряшов М.А.^{1,2}, Князев А.В.¹, Слаповская Е.А.¹,
Вшивцев М.А.^{1,2}, Прохоров И.О.^{1,2}, Прохорова В.Р.²

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

²Нижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

E-mail: ekaterinaslapovskaya@yandex.ru

Селенид свинца (PbSe) – полупроводниковый материал с узкой запрещенной зоной, что делает его пригодным для различных применений в электронике и оптоэлектронике. Высокий коэффициент поглощения в инфракрасной области позволяет эффективно преобразовывать инфракрасное излучение в электрические сигналы, что делает его идеальным для инфракрасных детекторов и датчиков.

В данной работе тонкие пленки PbSe были получены методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении. В качестве прекурсоров были использованы высокочистые элементы – свинец и селен, в качестве рабочего газа – аргон высокой чистоты. Установка, используемая для получения тонкослойных материалов представлена на рис. 1.

Затем проводили сенсibilизацию полученных пленок. Образцы отжигали на воздухе при температуре 460°C в течение 3 – 6 минут, и ионизировали в атмосфере йода при температуре 325 °C в течение 3 – 5 минут.

Исследование морфологии и структуры полученных образцов проводили при помощи методов сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии.

Образцы обладали сопротивлением порядка 250 МОм, и обнаружительной способностью $D^* 10^8 \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} / \text{Вт}$.

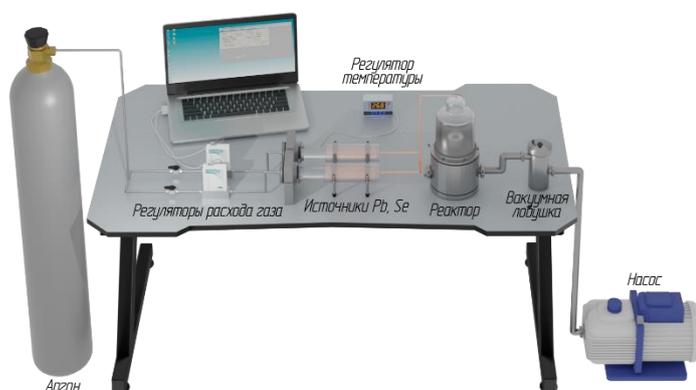


Рис. 1. Схема установки для осаждения халькогенидных структур из газовой фазы

Материалы на основе дикальцийфосфата дигидрата и октакальцийфосфата для восстановления дефектов костной ткани

Смирнов И.В., Смирнова П.В., Тетерина А.Ю., Комлев В.С.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва,
Россия

E-mail: baldyriz@gmail.com

Создание материалов нового поколения для регенеративной медицины является актуальной задачей, так как напрямую влияет на качество жизни людей. Новые подходы в создании синтетических материалов для восстановления и замещения дефектов костной ткани расширяют возможности для исцеления более широкого спектра заболеваний, увеличивают скорость и качество выздоровления пациентов. Низкотемпературные фосфаты кальция, такие как дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) и октакальцийфосфат (ОКФ), считаются наиболее перспективными материалами, благодаря osteoconductive и osteoinductive свойствам.

Разработан подход получения материалов на основе ДКФД/ОКФ (Рис.1), который позволяет получать как порошковые материалы заданных составов, так и объемных изделий с заданной микроструктурой. Проведены исследования поведения материалов *in vitro* и *in vivo*, подтвердившие биосовместимость и биоактивность материалов [1].

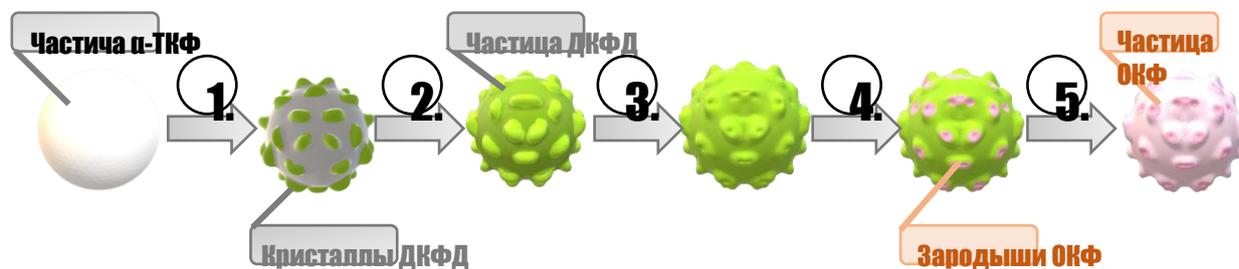


Рис. 1. Схема получения материалов на основе ДКФД/ОКФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20251 «Влияние структурных и фазовых трансформаций кальцийфосфатных соединений на механизмы биоинтеграции или отторжения материалов, предназначенных для регенерации костной ткан»).

Список литературы

[1] Teterina A. Yu. et al //Int.j.mol.sci.. 2021, 22, 12747

Синтез и исследование Диона-Якобсона состава $KLnNaNb_3O_{10}$ (Ln = Nd, Pr)

Смирнов С.М., Крашенинникова О.В.

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

E-mail: sergejsmirnov1752@gmail.com

Фазы Диона-Якобсона, описываемые общей формулой $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ (где А и А' – это атомы щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных элементов, в качестве В обычно выступают переходные элементы, n – количество октаэдрических слоёв) обладают рядом особенностей, среди которых отдельно следует выделить способность к ионному обмену и фотокаталитическую активность.

Для получения соединений состава $KLnNaNb_3O_{10}$ (Ln = Nd, Pr) использовали твердофазный синтез и реакции ионного обмена в расплаве. Было установлено, что вторым способом синтеза удается чистые соединения без примесных фаз. Для соединений указанного состава было проведено уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда. $KNdNaNb_3O_{10}$ и $KPrNaNb_3O_{10}$ кристаллизуются в рорбической пространственной группе $Cmcm$. Ромбическая симметрия поддерживает сложные октаэдрические искажения: одновременный диагональный сдвиг Nb от экваториальной плоскости в терминальном октаэдре слоя и наклон октаэдров.

Для полученных соединений была изучена термическая устойчивость. На кривых ДТА для $KNdNaNb_3O_{10}$ и $KPrNaNb_3O_{10}$ обнаружено по два эндотермических эффекта. Установлено, что обнаруженные эффекты соответствуют потере кристаллизационной воды. Можно сделать вывод, что процесс обезвоживания соединений протекает в одну стадию, при этом безводные фазы сохраняют общий мотив слоистой структуры.

Ширина запрещенной зоны полупроводникового материала является ключевым параметром фотокатализатора и определяет, в каком диапазоне излучений он может работать. Метод Тауца был использован для расчета ширины запрещенной зоны из данных поглощения или отражения образцов в видимом и УФ диапазоне. Потенциалы границ валентной зоны и зон проводимости были рассчитаны эмперическим методом расчёта потенциалов полупроводников из их электроотрицательности. Из этих данных можно сделать вывод, что исследуемые соединения могут быть использованы для разложения органических молекул под действием УФ-излучения, что было подтверждено экспериментально.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

Композиционные материалы для регенерации костной ткани на основе коллагена с покрытием низкотемпературных фосфатов кальция

Смирнова П.В., Смирнов И.В., Тетерина А.Ю., Комлев В.С.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

E-mail: smirnova-imet@mail.ru

Актуальной и нерешенной на данный момент проблемой в области регенеративной медицины остается создание костных имплантатов с высоким потенциалом остеоинтеграции, способных обеспечить полную и эффективную регенерацию костной ткани [1]. Поэтому целью работы было получение новых материалов и разработка технологии композиционных материалов на основе деминерализованных коллагеновых матриц и кальцийфосфатных соединений, с сохраненной архитектоникой по типу первичной костной ткани и равномерным кальцийфосфатным покрытием по всему объему с хорошей степенью адгезии, обладающих высоким регенеративным потенциалом.

Полученные данные представляют интерес для создания новых высокоэффективных остеопластических материалов для регенерации и наращивания костной ткани. Оценка биосовместимости, полученных материалов *in vitro* подтверждает потенциальную биосовместимость разработанного матрикса (Рис.1).

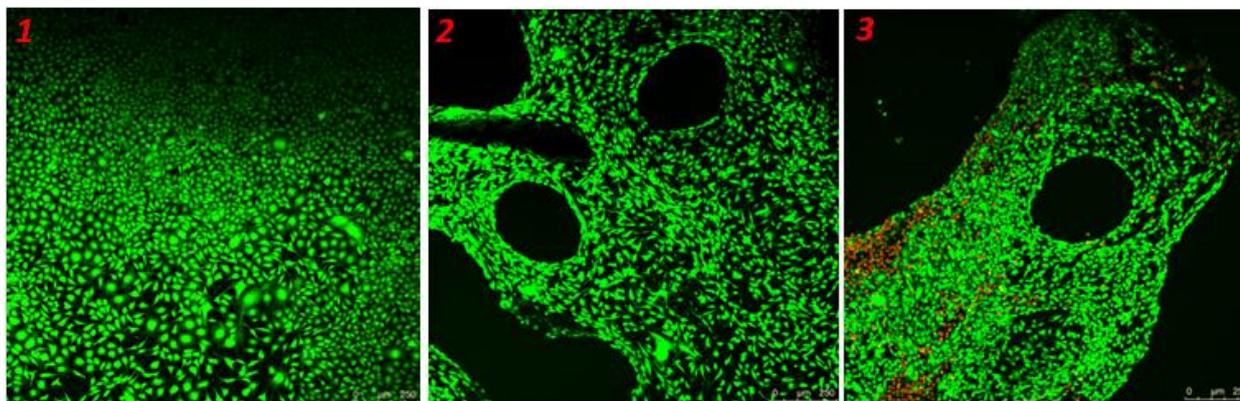


Рис. 1. Микрофотографии клеток L-929, культивированных на покровном стекле (1) и деминерализованном костном матриксе (2, 3) в течение 72 ч. У материала отсутствует цитотоксичность и ярко выраженные остеокондуктивные свойства. (Окраска йодид пропидия (ядра мертвых клеток красного цвета), кальцеин АМ (цитоплазма живых клеток зеленого цвета))

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00215 «Биоинспирированные минерал-полимерные материалы для направленной регенерации костной ткани»).

Список литературы

[1] Fadeeva I. S. et al. //Biomimetics. 2023. Т. 8. №. 1. С. 91.

Структурные особенности перовскитоподобных соединений состава $A\text{SmNb}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Rb}, \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

Сорокин И.С., Крашенинникова О.В.

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

E-mail: talkingfriends15@gmail.com

Соединения с общей формулой $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ известны под названием фаз Диона-Якобсона (где A и A' – это атомы щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных элементов, в качестве B обычно выступают переходные элементы, n – количество октаэдрических слоёв). В структуре данных соединений слои октаэдров разделены катионами щелочных элементов, занимающих позицию A' . Представители данного семейства обладают рядом особенностей, среди которых можно выделить отдельно следует выделить способность к ионному обмену и фотокаталитическую активность, в связи с этим изучение данных соединений является актуальной задачей.

Фаза состава $\text{RbSmNb}_2\text{O}_7$ была получена высокотемпературным твердофазным методом синтеза. Однако, для получения фаз, содержащих катионы $\text{H}, \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$ в межслоином пространстве, твердофазный метод оказался неприменим. Замещение катионов в межслоином пространстве проводили методом ионного обмена. Полноту протекания обменной реакции контролировали рентгенофлуоресцентным методом анализа. Результаты элементного состава полученных соединений показали практически полное отсутствие следов рубидия в образцах. Это также подтверждает, что замещение элементов в межслоином пространстве структуры произошло полностью. Уточнение кристаллической структуры проводили для $A\text{SmNb}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Rb}, \text{Li}, \text{K}$) методом Ритвельда. Кристаллическая структура данных соединений состоит из двух слоев октаэдров, в пустотах между которыми находятся ионы Sm . Длины связей в октаэдрах неравноценны: укороченная связь Nb-O расположена в направлении катионов в блоке и, следовательно, создает меньшую плотность заряда межслоевому пространству. Для всех полученных соединений методом дифференциальной сканирующей калориметрии была изучена термическая устойчивость. Эндотермические эффекты свидетельствуют о наличии кристаллизационной воды в структуре соединения $\text{NaSmNb}_2\text{O}_7$. Для фаз, содержащих H, Li и Na в межслоином пространстве, на кривых ДТА наблюдаются экзо-эффекты. Соединения KSmNb_2O_7 и $\text{RbSmNb}_2\text{O}_7$ термически стабильны во всем интервале температур. Для всех полученных образцов была определена степень конверсии красителя метиленового синего, который использовался в качестве модели органического загрязнителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

Влияние модификаторов на скорость излучательных и безызлучательных переходов в квантовых точках состава CdZnSeS/ZnS

Строкин П.Д., Дрозд Д.Д., Горячева И.Ю.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*

E-mail: stropa99@mail.ru

Коллоидные квантовые точки (КТ) - люминесцентные полупроводниковые нанокристаллы, характеризующиеся узким пиком эмиссии и широким диапазоном возбуждения фотолюминесценции. Объект данного исследования – квантовые точки на основе твёрдых растворов (КТТР) состава CdZnSeS/ZnS, получаемые методом одностадийного высокотемпературного металлоорганического синтеза. Полученные таким образом КТ гидрофобны, что делает невозможным их применение в биологических средах и обуславливает необходимость их гидрофилизации. [1]. Исследования, осуществляемые в данном направлении, наглядно демонстрируют потенциал для дальнейшего применения КТТР в ряде аналитических методов, в том числе в биоанализе [2].

В представленной работе рассмотрены следующие гидрофилизирующие агенты: дигидролипоевая кислота, тиогликолевая кислота, меркаптопропионовая кислота, 2-меркаптоэтанол. Проводили анализ времени жизни люминесценции (ВЖ), а также рассчитывали квантовый выход фотолюминесценции модифицированных КТТР. Проводили расчёт скорости излучательных и безызлучательных переходов для каждого из образцов. Отмечено, что при уменьшении размера гидрофилизирующего агента ВЖ модифицированного образца уменьшается. Эти данные коррелируют с периодами коллоидной и оптической стабильности модифицированных образцов, что позволяет сделать предположение о корреляции времени жизни и эффективности пассивации поверхности при длительном хранении.

Полученные результаты позволяют предположить, что безызлучательный перенос энергии возбуждения на колебательные степени свободы лиганда или растворителя в рассматриваемых структурах не оказывает существенного влияния на оптические свойства КТТР. В представленной структуре отчетливее просматривается увеличение скорости излучательных переходов при лучшей пассивации поверхности гидрофильным модификатором.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 23-13-00380)

Список литературы

- [1] Zhou J., Yang Y., Zhang C.Y. Toward // Chem. Rev. 2015. Vol. 115, № 21. P. 11669–11717.
[2] Lee K. H. et al. //ACS nano. – 2015. – Т. 9. – №. 11. – С. 10941-10949.

Цветометрическое определение пальмового масла в пищевых продуктах

Танкова А.В., Долганов А.В., Окина Е.В.

¹*Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия*

Email: anastasiant58@gmail.com

Пальмовое масло является наиболее выгодным с экономической точки зрения заменителем молочного жира, что связано с высокими сроками хранения и невысокой стоимостью. Известно, что в процессе переработки в пальмовом масле образуются глицидиловые эфиры и эфиры с содержанием хлора (2-монохлорпропан-1,2-диол и 3-монохлорпропан-1,2-диол), обладающие канцерогенными свойствами. По многочисленным данным пальмовое масло может являться источником появления таких заболеваний как сахарный диабет и ожирение, а также способствует развитию опасных хронических заболеваний сердца, поэтому строгий контроль за содержанием пальмового масла в пищевых продуктах является актуальной аналитической проблемой [1].

В настоящее время разработаны различные методы определения пальмового масла в пищевых продуктах и косметических средствах, недостатками которых являются использование токсичных химических реагентов, дорогостоящее оборудование, длительность проведения анализа [2].

В работе рассмотрена возможность использования флуориметрического метода с цветометрическим детектированием аналитического сигнала на люминоскопе «Филин LED HD». В ходе работы детально изучен процесс получения устойчивого воспроизводимого отклика люминесценции от пальмового масла с использованием программы Color Picker. Рассмотрено влияние различных факторов на устойчивость и природу люминесценции: баланс белого, расстояние до источника возбуждения, выбор программ RGB. На основе модельных смесей с различным содержанием пальмового и сливочного масла получена удовлетворительная градуировочная зависимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского национального исследовательского университета им Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

Список литературы

- [1] Е. С. Симонова. Люминесцентный экспресс-анализ в пищевой промышленности / Л.А. Куренкова, И. С. Полянская // Наука и образование: проблемы и перспективы [Электронный ресурс] / Vydavatel «Osvícení». – 2018, 59–63 с.
- [2] М. Н. Кириченко. Новый способ определения фальсификации сливочного масла пальмовым жиром методом ДРС / М.Н. Кириченко, К.В. Коваленко, С.В. Кривохижа // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2021. – № 6. 34–42 с.

Определение нитро- и хлорароматических соединений с ионизацией, индуцированной лазерной плазмой при атмосферном давлении

Тимакова С.И.¹, Кравец К.Ю.¹, Гречников А.А.¹, Симановский Я.О.²

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия*

²*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*
E-mail: timackovasvet@yandex.ru

Метод Atmospheric Pressure Laser Plasma Ionization (APLPI) основан на ионизации органических соединений в условиях воздействия лазерно-индуцированной плазмы при атмосферном давлении [1]. Воздействие плазмы на молекулы воздуха приводит к образованию высокой концентрации первичных ионов и возбужденных молекул, которые затем обеспечивают “мягкую” ионизацию определяемых соединений.

Разработана конструкция интерфейса сопряжения ионного источника APLPI с масс-анализатором высокого разрешения «Orbitrap». Генерацию плазмы осуществляли путем воздействия сфокусированным излучением импульсного Nd:YAG лазера (длина волны 1.06 мкм, длительность импульса 0.5 нс, энергия в импульсе 0.5 мДж) на поверхность металлической мишени, находящейся вблизи пробозаборника масс-спектрометра. Пробу помещали в индукционно нагреваемую кювету, десорбировали и в потоке азота транспортировали в зону ионизации.

В докладе представлены результаты исследования аналитических возможностей метода в режиме регистрации отрицательных ионов. В качестве аналитов изучены: 2,4-динитрофенол, 2,5-динитрофенол, 2-нитро-4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 1,3-динитробензол, 2,4-динитротолуол, 3,3'-динитробифенил. Данные соединения являются приоритетными органическими загрязнителями, которые наносят вред окружающей среде и человеческому здоровью, поэтому проблема быстрого и эффективного обнаружения их следовых количеств является актуальной.

Исследованы фоновые масс-спектры, зарегистрированные в воздухе в условиях воздействия лазерно-индуцированной плазмой, интерпретированы основные пики. В зависимости от химического строения, нитро- и хлорароматические соединения ионизируются с образованием депротонированных молекул и/или молекулярных ионов (анион-радикалов). Для всех аналитов построены градуировочные зависимости, линейный диапазон которых составлял не менее трех порядков, и определены коэффициенты чувствительности. Показано, что чувствительность зависит от структуры молекул. Минимальные определяемые массы аналитов лежат в диапазоне 1–30 пг.

Список литературы

[1] Пенто А. В., Никифоров С. М., Симановский Я. О., Гречников А. А., Алимпиев С. С. // Квантовая электроника. 2013. Т. 43. №. 1. С. 55-59.

Теоретико-групповая классификация перовскитов с различной анионной подрешеткой

Таланов М.В.¹, Троценко Е.Г.^{1,2}

¹*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*

²*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*

E-mail: mvtalanov@gmail.com

Соединения и твердые растворы со структурой типа перовскита ABX_3 образуют многочисленное семейство многофункциональных материалов с широким спектром применения, включая фотоэлектричество, сегнетоэлектричество, пьезоэлектричество, ионную проводимость, колоссальное магнитосопротивление и др. В результате внешних воздействий и/или изменения химического состава возможен структурный фазовый переход из фазы кубического перовскита в одну из низкосимметричных фаз. При этом самым распространенным типом структурных искажений в перовскитах являются наклоны анионных октаэдров BX_6 , которые в значительной степени влияют на многие физические свойства [1]. Фазовые переходы, обусловленные наклонами октаэдров [2], также связаны с появлением дополнительных структурных степеней свободы за счет вторичных (несобственных) параметров порядка. Целью настоящей работы явилось установление кристаллохимических корреляций между проявлениями ротационных и вторичных параметров порядка в наиболее многочисленном семействе кристаллов перовскитов с пространственной группой $R\bar{3}m$.

На основании результатов теоретико-группового анализа нами был определен полный набор параметров порядка, описывающих кристаллическую структуру 257 экспериментально известных орторомбических перовскитов. Показано выполнение симметрично-обусловленных взаимосвязей между ротационными и вторичными параметрами порядка во всех рассмотренных классах структур, включая оксиды, фториды, нитриды, сульфиды, галогениды и селениды. Установлено критическое влияние анионной подрешетки (тип аниона) на величину вторичных параметров порядка и, соответственно, на характер проявления атомных смещений в структуре перовскита. Таким образом, продемонстрирована принципиальная возможность использования параметров порядка в качестве дескрипторов кристаллических структур перовскитов с различной анионной подрешеткой.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 22-72-10022).

Список литературы

[1] Woodward P.M., Acta Cryst. B53, 44 (1997).

[2] Howard C.J., Stokes H.T., Acta Cryst. B54, 782 (1998).

Синтез и исследование гидратированного ураноарсената железа (III)

Тумаева О.Н., Мишагина А.Ю., Клиньшова К.А., Нипрук О.В.

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

E-mail: tumaevaolya@yandex.ru

Гидратированный ураноарсенат железа (III) был синтезирован взаимодействием ураномышьяковой кислоты и ацетата железа (III) в водном растворе в молярном соотношении 1:2 при 20-25°C в течение суток при интенсивном перемешивании. Методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового и дифференциального термического анализа было установлено, что полученное соединение – гидрат ураноарсената железа (III) с формулой $\text{Fe}(\text{AsUO}_6)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенофазовый анализ подтвердил высокую степень кристалличности и индивидуальность полученного соединения. Наличие максимумов отражения на малых углах 2θ и пинокоидальной системы пиков указывает на слоистый характер структуры полученного ураноарсената. Для оценки его функционального состава было проведено ИК-спектроскопическое исследование. В ИК-спектре хорошо выражены три группы независимых колебаний: колебания уранильного фрагмента, ортоарсенатного тетраэдра и молекулярной H_2O . Положение полос $\nu(\text{UO}_2^{\delta+})$ в низкочастотной части спектра при $\nu_{\text{as}}=947 \text{ см}^{-1}$ характерно для октаэдрической координации U (VI) в его уран-кислородном полиэдре. Колебания ортоарсенатного тетраэдра представлены в спектре в виде валентных колебаний при 901 см^{-1} и 812 см^{-1} . Присутствие валентных колебаний воды в области $3403\text{-}3195 \text{ см}^{-1}$ и деформационных колебаний при 1623 см^{-1} является характерным признаком участия молекул H_2O в образовании Н-связей при сохранении ими молекулярной индивидуальности. Дегидратация исследуемых соединений протекает в 4 этапа. При 80°C соединение теряет шесть молекул воды на формульную единицу без изменения структуры ураноарсената. Это указывает на то, что уходящая вода не принимает участия в координационном окружении железа и удерживается в составе исследуемого соединения системой Н-связей. Дальнейшая дегидратация протекает при температуре 150°C и сопровождается удалением 1 молекулы воды. При нагревании до 275°C наступает полная дегидратация и аморфизация соединения. Приведенные исследования позволяют заключить, что полученный ураноарсенат железа обладает слоистым строением. Слои, образованные квадратными бипирамидами урана и тетраэдрами мышьяка, несут на себе отрицательный заряд $[\text{AsUO}_6]_{2\infty}^{\delta-}$. Катионы Fe^{3+} и молекулы воды расположены между слоями, определяя их компоновку в структуре соединения. Молекулярная вода в составе соединения выполняет функцию компенсатора координационной емкости катионов железа, сохраняя свою индивидуальность.

Использование расширенного оксида графита для группового сорбционного концентрирования тяжелых металлов при ИСП-МС, ИСП-АЭС и ДДП-АЭС анализе растворов

Фролова А.О.,^{1,2} Курбатова В.Д.^{1,2}, Медведев Н.С.¹

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
Email: a.frolova1@g.nsu.ru

Стратегически важным направлением развития современных производств и городских агломераций является глобальное улучшение экологической ситуации. С развитием промышленности тяжелые металлы (ТМ), такие как кадмий, ртуть, свинец и т.д. и их соединения попадают в окружающую среду и накапливаются в организме человека, нанося системный вред здоровью. В связи с этим необходима разработка высокочувствительных методик количественного химического анализа (КХА) питьевых, природных и сточных вод. Возможностей существующих инструментальных методов КХА не всегда достаточно для контроля содержания ТМ на требуемом уровне концентраций, что обусловлено как их низкими содержаниями, так и матричными влияниями основных компонентов проб. Один из способов снижения матричных влияний и улучшения пределов обнаружения (ПО) аналитов при анализе растворов – это предварительное сорбционное концентрирование примесей. Актуальным направлением исследований в настоящее время является развитие методик КХА с использованием углеродных сорбентов, в том числе расширенного микроволновым излучением оксида графита (ОГ).

Целью работы является изучение сорбционных свойств ОГ для определения концентрации ТМ и других аналитов в питьевых, природных и сточных водах. Изучено влияние pH и матричных компонентов пробы на степень сорбции аналитов. Оптимизированы процедуры пробоподготовки и инструментальные параметры КХА. Разработаны методики анализа питьевых, природных и сточных методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с двухструйной дуговой плазмой (ДДП-АЭС) с сорбционным концентрированием аналитов, обеспечивающие их ПО на уровне $n \times 10^{-11}$ – $n \times 10^{-8}$ % мас. Показана возможность увеличения коэффициентов концентрирования и снижения ПО аналитов при использовании электротермического испарения для введения в ИСП и ДДП суспензий концентратов примесей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00058, <https://rscf.ru/project/23-23-00058>

Сорбционное концентрирование и определение пищевого красителя Синий блестящий FCF с использованием аминированных оксидов кремния и алюминия

Чаш-оол Н.Н.

Сибирский федеральный университет Красноярск, Россия

E-mail: nadezhda_1711@mail.ru

Синтетические пищевые красители (СПК) широко используются в качестве добавок к различным продуктам из-за высокой светостойкости, однородности цвета и низких производственных затрат. Методики ГОСТ определения СПК в пищевых продуктах имеют достаточно сложную пробоподготовку. Основным способом, применяемым для этого, является сорбция СПК, его десорбция водным аммиаком, упаривание на водяной бане.

В настоящей работе для сорбционного извлечения Синего блестящего FCF (E133) и его дальнейшего сорбционно-фотометрического определения в варианте спектроскопии диффузного отражения предложено использовать оксиды кремния и алюминия, модифицированные полигексаметиленгуанидином (SiO_2 -ПГМГ, Al_2O_3 -ПГМГ).

Максимальная степень извлечения ($> 90\%$) E133 из водных растворов сорбентом SiO_2 -ПГМГ наблюдается в диапазоне 0,5 М HCl – pH 1,0 и pH 4,0-7,0, сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ – при pH 2,0-3,0. Время установления сорбционного равновесия не превышает 10 мин для SiO_2 -ПГМГ и 15 мин для Al_2O_3 -ПГМГ.

Сорбционная емкость Al_2O_3 -ПГМГ и SiO_2 -ПГМГ по отношению к красителю E133 зависит от pH раствора и составляет 30 и 25 мкмоль/г, соответственно, при pH 1,0 и ~ 20 мкмоль/г для обоих сорбентов при pH 6,5. Такое различие в емкостях сорбентов при pH 1,0 и 6,5 связано с различными формами нахождения красителя и, соответственно, с различным его расположением относительно поверхности.

В процессе сорбции красителя E133 сорбенты окрашиваются в синий цвет, характерный для анионных форм красителя. Диапазон pH развития максимальной интенсивности окраски сорбентов совпадает с диапазоном pH максимальной степени извлечения красителя E133. Время контакта фаз, необходимое для достижения максимальной интенсивности окраски сорбента не превышает 15 мин. Спектры диффузного отражения поверхности сорбентов, полученные при концентрировании E133 из растворов, идентичны спектрам поглощения красителя в растворе и имеют максимумы при 630 нм. С увеличением концентрации красителя на поверхности сорбентов пропорционально увеличивается и интенсивность их окраски, что использовано для разработки методик сорбционно-фотометрического и тест-определения E133 в безалкогольных напитках. Сорбционному концентрированию E133 при pH 1,0 не мешают многократные избытки глюкозы, цитрат-ионов, аскорбиновой, лимонной и бензойной кислот.

Методика определения массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата методом статического парофазного анализа

Чеботкова Д.В., Капелько И.М., Лебединская К.С., Крымская Т.П.
Научно-практический центр гигиены, Минск, Республика Беларусь
E-mail: dashachebotkova0512@gmail.com

Винилацетат используется в качестве промежуточного продукта в химической промышленности при производстве ряда полимерных материалов. Выбросы мономера в окружающую среду могут происходить на различных стадиях его использования. Представляя собой сравнительно летучее вещество испаряется в атмосферу, главным образом, с отходящими газами. Аналогичным образом могут происходить выбросы мономера в водную фазу, если вещество вступает в контакт с водой.

Цель работы – разработать методику определения массовой концентрации винилацетата в водных модельных средах.

Модельными объектами исследования были водные вытяжки из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, с добавлением разных концентраций стандартного раствора винилацетата. Матрицы различных образцов представляют собой комплекс специфических соединений, которые могут мешать количественному определению. Широко признано, что матрица может изменять эффективность и интенсивность сигнала из-за конкурирующих реакций. Благодаря парофазному анализу нивелируется влияние растворителя и нелетучих веществ в пробе. Данный метод позволяет снизить пределы обнаружения аналитов по сравнению с прямым вводом, поэтому использованным методом определения винилацетата в водных вытяжках стала газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором и парофазным анализом.

Методика определения основана на извлечении вещества из водных вытяжек газовой экстракцией при нагревании пробы в замкнутом объеме, газохроматографическом анализе равновесной паровой фазы с использованием двух параллельных кварцевых капиллярных колонок ZB-Wax и DB-624, идентификации винилацетата по временам удерживания на двух каналах детекторов ионизации пламени и количественном определении методом абсолютной градуировки.

Установлены следующие показатели точности методики: предел повторяемости – 25 %; предел промежуточной прецизионности – 30 %; относительная расширенная неопределенность – 25 % при доверительной вероятности $P = 0,95$ в диапазоне от 0,1 до 0,5 мг/дм³.

Исследования проведены по заданию Евразийской экономической комиссии в рамках научно-исследовательской работы.

Новые подходы к изучению фазовой структуры отложений, образующихся на технологических установках нефтеперерабатывающего комплекса

Черенков Я.В., Романов П.В., Жмаева Е.В.

ООО «Объединенный центр исследований и разработок», Москва, Россия

E-mail: CherenkovYV@rdc.rosneft.ru

Вещества, образующиеся в процессе работы технологического оборудования нефтеперерабатывающих предприятий, функционирующих в условиях воздействия углеводородных продуктов и агрессивных коррозионных сред (сероводород, свободная сера, меркаптаны, хлористый водород, влага, повышенная температура, колебания давления и др.) [1], могут образовывать отложения с кристаллической структурой [2]. Вклад в образование отложений, в том числе, вносят продукты общей коррозии металла (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и др.), соединения (FeS_2 , Fe_3S_4) полученные при взаимодействии реагентов, вводимых в нефть при добыче и/или транспортировке, и вещества, образующиеся при нарушении технологической схемы (Al_2O_3 , SiO_2 , NH_4NO_3 , MeCl_n). Разработка эффективных мероприятий, направленных на выявление источников образования отложений и изучение их структуры, позволят своевременно получать информацию о состоянии оборудования и технологического процесса.

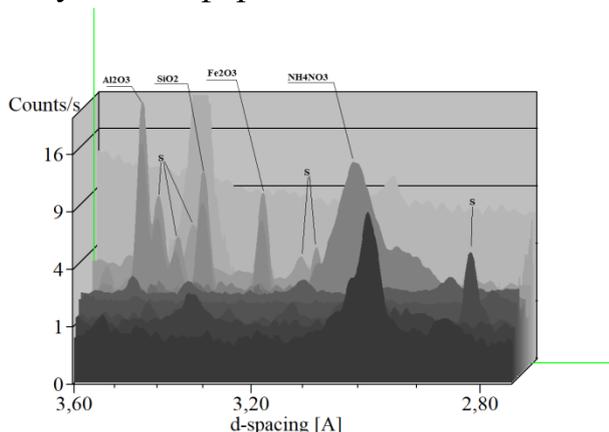


Рис. 1. Участок дифрактограмм образцов отложений

В данной работе были изучены образцы, полученные с технологических установок по переработке углеводородных продуктов. Был исследован их химический состав с помощью спектральных и хроматографических методов [1], а также изучены фазовые состояния с помощью метода порошковой дифракции (рис. 1) с применением метода Ритвельда [3]. Полученные данные позволяют более точно

контролировать термодинамические процессы в узлах и агрегатах технологических установок, а также фиксировать начальный момент появления негативных состояний и изменений в технологическом процессе.

Список литературы

[1] Павлычева М.Н., Шнейдер Б.В., Жмаева Е.В. // IV Съезд аналитиков России, 25.09-01.10.2023.
 [2] Купер К.Э. , Дробчик А.Н. , Дучков А.А. , Дугаров Г.А. , Шарафутдинов М.Р. // Инженерно-физический журнал. 2022. Т.95. №7. С.1815-1820.
 [3] Vintaikin, V.E.; Smirnov, A.E.; Cherenkov, Y.V. // Crystallography Reports . - 2022. - № 4, Т. 67. - С. 645 - 651

**Разработка и валидация методик определения производных
монотерпеноида (–)-изопулегола в цельной крови мышей методом
ВЭЖХ-МС/МС с целью изучения их фармакокинетики**

Шабельникова А.М.^{1,2}, Ластовка А.В.^{1,2}, Рогачев А.Д.², Ли-Жуланов Н.С.²,
Волчо К.П.²

¹ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

² Новосибирский институт органической химии им Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия
Email: a.shabelnikova@g.nsu.ru

В отделе медицинской химии НИОХ СО РАН было получено два новых фармакологически активных вещества с рабочими шифрами Li-637 и Li-580 с действием на серотониновую систему головного мозга. При введении препарата мышам в дозе 5 мг/кг наблюдалось снижение общей температуры тела животных на 4 и 6 °С для 580 и 637, соответственно.

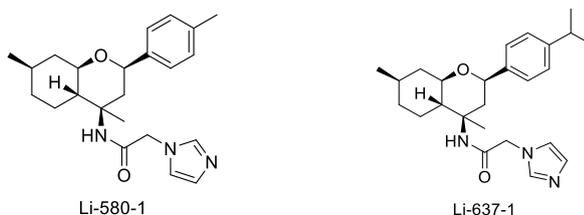


Рис. 1. Структурные формулы соединений Li-580/Li-637.

Доклинические испытания позволяют определить важнейшие показатели ADME-процессов соединения в живом организме. Для этого требуется разработать и валидировать чувствительную и селективную методику определения аналита в биологических жидкостях (цельная кровь). Целью работы является разработка и валидация чувствительной и селективной аналитической методики определения исследуемых соединений с применением метода ВЭЖХ-МС/МС и изучение их фармакокинетики. Анализ включает в себя пробоотбор, пробоподготовку, определение, обработку полученных результатов с последующей валидацией разработанной методики. Валидацию проводили в соответствии с требованиями предъявляемыми организациями EMA и FDA. Оценке подлежали параметры: селективности, градуировочной зависимости, нижнего предела количественного определения, переноса, правильности и прецизионности, степени извлечения, матричного эффекта, стабильности проб. Для расчета биодоступности проведены фармакокинетические испытания при пероральном и внутривенном введении лекарственной формы (эмульсия Li-580/Li-637 с твин-80) в дозировке 2.5 мг/кг. В результате проведения фармакокинетики при пероральном введении препарата, были доказаны различия в гипотермической активности и эффективности исследуемых соединений, а также получены важнейшие фармакокинетические параметры для новых фармакологически активных соединений.

**Определение содержания компонентов в гранитах методом
рентгенофлуоресцентного анализа**

Шаденко И.П., Абрамов А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: shadenko-2001@mail.ru

Гранит является магматической горной породой зернистой структуры. Широко применяется в строительстве. Имеющиеся примеси в граните определяют его цвет и область применения.

Целью данной работы является разработка методик определения компонентов (Al, Cr, Fe, K, Na, Mg, S, Ca, Ti, Cl, Mn, P, Si, Ni, Rb, Sr) в граните и оценка наиболее эффективного способа пробоподготовки.

Методика разрабатывалась с использованием волнодисперсионного спектрометра «ARL ADVANT'X 4200». Подготовка образцов проводилась двумя способами: высокотемпературным растворением пробы во флюсе с использованием прибора для сплавления «KATANAX PRIME K1» и прессованием на подложке с помощью гидравлического пресса «VANEON 40t automatic». Для каждого из выбранных способов пробоподготовки разработаны две методики, а именно: выбраны аналитические линии определяемых элементов, свободные от наложений; построены градуировочные зависимости с использованием стандартные образцы утверждённого типа; произведена оценка их метрологических показателей. На базе полученных значений метрологических характеристик произведен сравнительный анализ разработанных методик и дана оценка их эффективности. При построении градуировочных зависимостей использовались стандартные образцы марок: ГПОС-101, СТ-1А, СГД-1А, СГХ-1, СГХ-5, МК-1, МК-3, МК-4, СНС-1, СНС-2, СГ-2, SBC-1, MGL-AND.

Созданные методики позволяют определять химический состав гранитов с широким диапазоном содержания примесей.

Моноионные магниты на основе кобальтсодержащих ванадатов стронция со структурой апатита

Шарифуллин Т.З., Казин П.Е., Васильев А.В.

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

E-mail: timsha.359@mail.ru

Моноионные магниты – материалы, представляющие интерес в качестве потенциальных элементов для ультраплотной записи информации, спинтроники и кубитов квантовых компьютеров. Для создания моноионных магнитов высокую анизотропию кристаллического поля вокруг магнитного иона. На данный момент большинство моноионных магнитов являются сложными координационными соединениями d- и f-металлов с объемными лигандами, однако они зачастую малоустойчивы при хранении и не слишком удобны для применения. Альтернативой является создание моноионных магнитов в кристаллических матрицах неорганических соединений, например, апатитов, обладающих больше термической и химической устойчивостью и позволяющих легко переходить к ансамблям моноионных магнитов. При внедрении ионов d-элементов в гексагональные каналы структуры апатита образуются диоксоанионы, проявляющие свойства моноионных магнитов [1].

В данной работе методом твердофазного синтеза впервые получены допированные кобальтом ванадаты стронция со структурой смешанного фторо-гидроксиapatита общей формулой $\text{Sr}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{F}_y\text{O}_{1-y/2}\text{Co}_{x/2}\text{H}_{1-x-y/2})_2$. Наличие фтора обеспечивает высокую термическую стабильность фазы. Это позволяет проводить синтез материала при более высоких температурах, что потенциально обеспечивает большую степень внедрения Co. Вместе с тем, с увеличением содержания фтора падает максимально возможная степень внедрения Co в структуру. Согласно результатам рентгеновской дифракции, с ростом содержания Co увеличивается параметр c элементарной ячейки, что свидетельствует о внедрении Co в гексагональные каналы. С использованием метода Ритвельда удалось оценить содержание Co в гексагональных каналах разных образцов.

Методами магнитометрии в переменном магнитном поле показано, что полученные соединения демонстрируют индуцированную полем медленную релаксацию намагниченности с величиной барьера перемагничивания, близкой к таковой для аналогичных фосфатов [1]. Образцы дополнительно охарактеризованы методами колебательной и УФ-видимой спектроскопии. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 21-13-00238).

Список литературы

[1] M.A. Zykin, K.A. Babeshkin, O.V. Magdysyuk, E.O. Anokhin, W. Schnelle, C. Felser, M. Jansen and P.E. Kazin// Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 14077–14083.

Синтез и исследование фосфата калия-магния-циркония

Шварев М.С.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: maksim.schvarev@yandex.ru*

Фосфаты каркасного строения, являющиеся структурными аналогами минерала лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$, характеризуются высокими показателями устойчивости – термической, радиационной, химической. Благодаря широкому изоморфизму катионов в них имеется возможность целенаправленно изменять свойства за счет регулируемого изменения состава.

Кристаллическая структура лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$ характеризуется каркасом $\{Mg_2(SO_4)_3\}_{3\infty}$. Кристаллохимическая формула фосфатов с решеткой этого типа имеет вид $(M1)^{[9]}(M2)^{[6-12]}[(L1)^{[6]}(L2)^{[6]}(PO_4)_3]_{3\infty}$. Если позиции L каркаса заселить катионами M^{2+} и E^{4+} , а во внекаркасные позиции M1 и M2 ввести катионы-компенсаторы в степенях окисления +1 и +4, можно предсказать формульный состав фосфатов, которые будут кристаллизоваться в структурном типе лангбейнита: $A^{+5/3}E^{4+}_{1/3}[M^{2+}E^{4+}(PO_4)_3] = A_{5/3}M^{2+}E^{4+}_{4/3}(PO_4)_3$.

Цель данной работы – синтез и исследование фазообразования и теплоемкости фосфата $K_{5/3}MgZr_{4/3}(PO_4)_3$ с ожидаемой структурой лангбейнита.

Фосфат синтезирован по золь-гель технологии с использованием растворов солей металлов и раствора дигидрофосфата аммония. Полученные гели высушивали при 363–423 К, далее проводили термообработку при 873–1123 К в течение 24–48 ч на каждой изотермической стадии. В промежутках между ступенчатым повышением температуры образец диспергировали. Запись дифрактограммы полученного фосфата проводили на дифрактометре Shimadzu XRD–6000 в $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) фильтрованном излучении, в диапазоне углов 2θ от 10 до 60° с шагом сканирования 0.02° .

Синтезированный образец представлял собой поликристаллический порошок белого цвета. Состав и строение фосфата подтверждены методами электронной микроскопии, микрозондового, рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов.

Для измерения температурной зависимости теплоемкости арсената в области 6–352 К использовали теплофизическую установку БКТ-3. Теплоемкость $K_{5/3}MgZr_{4/3}(PO_4)_3$ не имеет каких-либо особенностей: она плавно увеличивается с ростом температуры. По полученным экспериментальным данным рассчитаны его стандартные термодинамические функции: $C_p^o(T)$, $H^o(T) - H^o(6)$, $S^o(T) - S^o(6)$ и $G^o(T) - H^o(6)$ для области от 6 до 350 К. Значения термодинамических функций $K_{5/3}MgZr_{4/3}(PO_4)_3$ при $T = 298.15 \text{ К}$: $C_{p \cdot m}^o = 283.3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $[H_m^o(T) - H_m^o(6)] = 48.59 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $[S_m^o(T) - S_m^o(6)] = 313.8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $-[G^o(T) - H_m^o(6)] = 45.00 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Переработка свинца висмутистого с получением оксида висмута

Шейна О.Д.¹, Даминов А.С.², Юхин Ю.М.¹

¹*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия*

²*ООО Завод редких металлов, Кольцово, Россия
E-mail: lessheina@gmail.com*

Мировое потребление висмута составляет 17–21 тыс. тонн в год, из которого порядка 26,4 % висмута используется в виде оксида [1]. Исходным сырьем для получения оксида висмута является металл марки Ви1, содержащий не менее 98 % висмута, его получают в процессе пирометаллургической переработки свинцовых, медных, вольфрам-молибденовых и оловянных концентратов. При пирометаллургической переработке концентратов получают свинец висмутистый, содержащий 6–40 % висмута, и в результате его сложной переработки электролизом с последующим рафинированием получают металл марки Ви1. Целесообразно получать оксид висмута из свинца висмутистого по гидрометаллургической схеме, минуя стадию получения металлического висмута. Растворение свинцово-висмутистого сплава марки ССВ6 ТУ 1725-205-00194429-2016 АО «Уралэлектромедь» в виде гранул, содержащего (в %): 92,0 – свинца; 7,9 – висмута; 0,00043 – цинка; 0,001 – железа; 0,0003 – меди; 0,00096 – серебра; 0,00005 – кадмия, проводили в азотной кислоте с концентрацией 4,2 моль/л в присутствии 5 % карбамида (для устранения выделения в газовую фазу оксидов азота) при температуре (75±5)°С. Осадок промывали дистиллированной водой, нагретой до 60°С, он содержал 71,7% висмута в виде основного нитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 1,8 % свинца. Осадок растворяли в азотной кислоте с концентрацией 6,0 моль/л и полученный раствор с концентрацией висмута 338 г/л и 75 г/л азотной кислоты разбавляли в два раза дистиллированной водой. Очистку висмута от примесных металлов проводили путем добавления к раствору при перемешивании раствора карбоната аммония с концентрацией 2,5 моль/л до рН раствора 0,9 при температуре процесса 55°С. Осадок промывали однократно раствором азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л и двукратно дистиллированной водой при температуре 60°С, сушили при температуре 100°С и прокачивали при 650°С. В результате получен оксид висмута с массовой долей основного вещества 99,6 % с содержанием примесей (в %): азот – <0,005; сульфаты – <0,005; хлориды <0,001; железо – 0,0009; кальций – 0,0006; магний – 0,0006; натрий – 0,0005; медь – 0,0005; свинец – 0,0008; серебро – 0,0006, что соответствует требованиям ГОСТ 10216 75 для квалификации «хч».

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (121032500064-8).

Список литературы

[1] Bismuth Market. Global Market Study on Bismuth: Supply to Remain Dominated By China during Forecast Period 2016-2024. Persistence Market Research. July, 2016.

Исследование проблемы образования осадков в ходе пробоподготовки некоторых типов горных пород и минералов к анализу методом МС-ИСП

Шигапов И.В., Максимова Ю.А., Окина О.И.
Геологический институт РАН, Москва, Россия
E-mail: weertop@gmail.com

Для моделирования и интерпретации многих геологических процессов необходимо знать микроэлементный состав анализируемых горных пород. Существующие методики пробоподготовки, в основном, предполагают разложение образца в смеси кислот под высокими температурой и давлением. В лаборатории химико-аналитических исследований (ЛХАИ) ГИН РАН в качестве пробоподготовки в настоящее время используется разложение с применением смеси кислот (HF и HNO₃) при высоких температуре и давлении и последующими стадиями упаривания с HClO₄, H₃BO₃ и HNO₃ для более полного удаления фтористоводородной кислоты и растворения фторидов, образующихся на стадии автоклавного разложения. При пробоподготовке возможны как неполное разложение сложных образцов, так и образование нерастворимых осадков, например, фторидов некоторых элементов.

В ЛХАИ в ходе рутинного анализа было замечено, что при автоклавном разложении проб с высоким содержанием алюминия, железа или магния образовывались осадки, приводящие к занижению результатов определения Li, Sc, Th и некоторых других элементов [1]. Проблему выпадения осадков и некорректных результатов анализа в ряде случаев удается решить изменением схемы пробоподготовки (состав смеси применяемых кислот, температуры), однако, состав выпадающих осадков, как и причины их образования, остаются неизвестными.

В связи с этим, данная работа направлена на определение условий образования осадков при пробоподготовке, а также на установление их состава. Для этого упомянутая выше процедура пробоподготовки была применена к модельным объектам, состоящим из одноэлементных стандартных растворов Li, Sc, Th, Al и Mg с добавлением «матрицы» - SiO₂. Определение содержаний элементов в жидкой фазе проводили с помощью методов МС-ИСП и пламенной ААС, в твердой – по разнице содержаний элементов в растворе до и после пробоподготовки. В результате было установлено, на каком этапе пробоподготовки происходит образование осадка, а также выдвинуты предположения о его составе и структуре.

Исследования выполнены в соответствии с планами по темам Гос. заданий ГИН РАН (№ 123032400058-6).

Список литературы

[1] Okina O.I., Lyapunov S.M., Dubenskiy A.S., Erofeeva K.G. // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2020. V. 35. P. 2627-2638.

Взаимодействие гексахлориридата(IV) с бромоводородной кислотой

Терёшина Т.А., Щербак Э.В., Рудницкая О.В., Хрусталеv В.Н.

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия

E-mail: eleonora.shcherbak.02@bk.ru

Галогенидокомплексы иридия(III) и (IV) известны уже более 200 лет, однако в химии бромидокомплексов еще много белых пятен, в частности, ограничены сведения о формах и превращениях хлориδοкомплексов в растворах HBr и о поведении бромидокомплексов в растворах кислот. В сообщении представлены результаты изучения поведения $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 0,5 моль/л HBr спектрофотометрическим методом и определения структуры образующегося соединения $\text{Na}_3[\text{IrBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Первый этап взаимодействия - восстановление $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ до Ir^{III} , протекает с постепенным уменьшением интенсивности полос поглощения в спектре без изменения их формы (рис. 1, кривые 1-3). Фотохимические процессы не оказывают существенного влияния на скорость этой реакции. При комнатной температуре и $C_{\text{Ir}}=2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л период полупревращения составляет около 60 ч, уменьшаясь до 100 мин при 50°C и 20 мин при 90°C . Затем (или одновременно) происходит замещение хлорид-ионов во внутренней сфере на бромид-ионы и окисление иридия с образованием в конечном итоге $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ (рис 1. кривая 5). Переход иридия в $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ неколичественный и при дальнейшем выдерживании раствора происходит восстановление иридия.

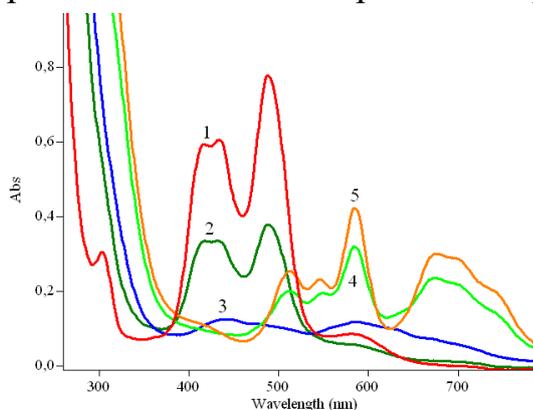


Рис. 1. Изменение ЭСП раствора Na_2IrCl_6 в 0,5 моль/л во времени ($C_{\text{Ir}}=2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

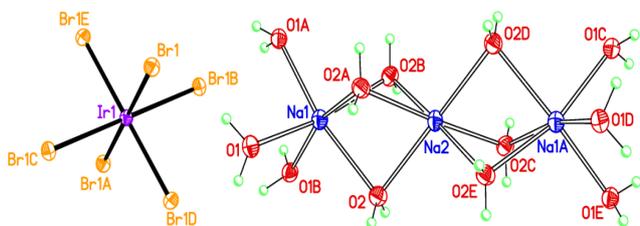


Рис. 2. Структура $\text{Na}_3[\text{IrBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Происходящие процессы можно схематично выразить уравнениями:

$$2[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-} + 2\text{Br}^- \rightarrow 2[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-} + \text{Br}_2,$$

$$[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-} + 6\text{Br}^- \rightarrow [\text{Ir}^{\text{III}}\text{Br}_6]^{3-} + 6\text{Cl}^-,$$

$$2[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Br}_6]^{3-} + \text{Br}_2 \rightarrow 2[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-} + 2\text{Br}^-$$
 После упаривания исследуемого раствора в нем выпали зеленые кристаллы состава $\text{Na}_3[\text{IrBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. РСА показал, что полученный комплекс кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр. R-3c и состоит из катиона $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3+}$ и аниона $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ (рис.2). Атомы натрия имеют искаженное октаэдрическое окружение: $d(\text{Na}-\text{O})=2,378(5) - 2,413(6)$ Å. Полиэдр иридия практически правильный октаэдр: $d(\text{Ir}-\text{Br}) = 2,492(6) - 2,494(6)$ Å.

Синтез порошков оксида иттрия для получения лазерных материалов

Щербакова Е.О.¹, Пермин Д.А.¹, Постникова О.Н.¹, Жмыхов В.Ю.²

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

²*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
E-mail: elizavetaboyko333@gmail.com*

Оксид иттрия (III) является перспективным материалом для использования в лазерной технике. Исходя из данных о температуре плавления оксида иттрия (III), получение кристаллов путем выращивания из расплава затруднено. Более технологичным и осуществимым подходом для получения лазерных материалов из оксида иттрия (III) является керамическая технология. Спекание оптической керамики невозможно без использования специально подготовленных порошков, к которым предъявляется ряд требований: высокая дисперсность, высокая чистота, низкая степень агломерации. Одним из методов получения высокодисперсных порошков оксида иттрия (III) является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Несмотря на большое количество публикаций по этой теме, нерешённым остаётся ряд задач, одна из которых заключается в исследовании влияния добавок на свойства получаемых порошков и возможность спекания на их основе прозрачной керамики.

Целью данной работы являлся синтез порошков чистого оксида иттрия, легированного ионами эрбия, а также допированных оксидом гадолиния, исследование их свойств и установление возможности спекания на их основе оптической керамики.

Порошки получали с использованием реакционной смеси «нитрат-глицин». Для этого прекурсор в кварцевой колбе нагревали на электрической плитке до инициирования окислительно-восстановительных реакций. В результате был получен продукт в виде вспененной массы.

Кристаллическая структура порошков $(Y_{0.93}Er_{0.07})_2O_3$ и $(Y_{0.83}Gd_{0.1}Er_{0.07})_2O_3$ была исследована методом рентгенофазового анализа, дисперсность методом БЭТ. Согласно результатам исследований, порошки обладают кристаллической структурой биксбиита, которая типична для оксидов редкоземельных элементов. Введение оксида гадолиния приводит к образованию структуры твёрдого раствора. Для спекания порошков был использован метод горячего прессования в графитовых пресс-формах при температуре 1500°C и одноосном давлении 60 МПа. Оптическое пропускание керамик было изучено путём измерения их спектров пропускания в видимом и инфракрасном диапазонах. Полученные образцы имеют пропускание более 78%, при длине волны 800 нм. В спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характерные для ионов эрбия. В образцах зарегистрирована интенсивная люминесценция в области 1.5 и 3 мкм.

**СЕКЦИЯ 4. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И
КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, ФОТОХИМИЯ И
СПЕКТРОСКОПИЯ**

Building a digital twin of an ICP-CVD process

Garifullin K.Z.^{2,3}, Mezentsev I.A.^{1,4}, Losev T.V.^{1,4}, Bashirov I.I.^{1,4}, Salimov R.G.¹,
Klikushin A.S.¹, Podryabinkin E.V.², Malyshev V.I.^{1,4}, Chaliy V.A.^{1,4},
Novikov I.S.^{2,3}, Shapeev A.V.², Medvedev M.G.^{1,4}

¹ *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

² *Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia*

³ *Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow region, Russia*

⁴ *Center NTI, Bauman Moscow State Technical University Moscow, Russia*

E-mail: chaliy1303vasiliy@gmail.com

Next generation nanoelectronics requires development of new thermally and mechanically stable materials with relative permittivity (k) as close to 1 as possible. In June 2020, Hong et al. presented ICP-CVD-deposited amorphous boron nitride (a-BN) with very low k of 1.78 [1]. This a-BN also turned out to be thermally, chemically, and mechanically stable, and having high breakdown voltage, thus fulfilling all requirements for practical applications. A three-nanometer thick layer of this material was obtained by low-temperature remote inductively coupled plasma–chemical vapor deposition (ICP-CVD) with borazine as the precursor. Two years later Lin et al. conducted seemingly identical synthesis but obtained a compound with noticeably different properties [2]. When synthesis conditions were identical (based on the information in the article) to those of the Hong experiment, the boron to nitrogen ratio (B:N) was ~ 2.64 , whereas the B:N in the original article films was 1.0. To obtain the same B:N, Lin’s team had to explicitly add nitrogen molecules to the gas flow. To understand why supposedly equivalent conditions, lead to different products we have constructed a digital twin of this system to comprehensively reconstruct the ICP-CVD process, encompassing all its intricate details and established the most likely reason for the discrepancy between Hong’s and Lin’s experiments. Our comprehensive model utilizes an active-learning interatomic potential known as MLIP [3]. The designed workflow allowed us to establish, that the films morphology heavily depend on the particles reaching the substrate. This approach not only unveils hidden process dependencies but also establishes a versatile framework for computational modeling.

References

- [1] Hong S., *et al.* // *Nature*. – 2020. – Vol. 582, № 7813. – P. 511–514.
[2] Lin C., *et al.* // *Advanced Materials Technologies*. – 2022. – Vol. 7, № 10. – P. 2200022. 1.
[3] Podryabinkin E.V., Shapeev A.V. // *Computational Materials Science*. – 2017. – Vol. 140. – P. 171–180.

Accurate and efficient conformer sampling of cyclic molecules with inverse kinematics

Krivoshchapov N.V., Medvedev M.G.

*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

*Center for National Technological Initiative, Bauman Moscow State Technical
University, Moscow, Russia*

E-mail: nikolai.krivoshchapov@gmail.com

Location of all the influential conformers of molecules is a crucial step in many tasks of computational chemistry. For example, molecular docking, a key component of *in silico* drug development, requires a comprehensive set of conformations for potential candidates to generate the optimal ligand-receptor poses and, ultimately, find the best drug candidates [1]. However, the presence of flexible cycles in a molecule complicates the initial search for conformers since exhaustive sampling algorithms *via* torsional random and systematic searches become very inefficient, whereas molecular dynamics-based approaches have limited exploration capabilities due to kinetic trapping.

Inverse kinematics is a theoretical framework that offers a rigorous mathematical approach to conformational sampling of (poly)cycles [2]. Here, we present inverse-kinematics-based MCR (Monte-Carlo with Refinement, Fig. 1) algorithm that identifies independently rotatable dihedral angles in (poly)cyclic molecules and uses them to perform global conformational sampling outperforming popular alternatives (MacroModel, CREST, and RDKit) in terms of speed and diversity of the resulting conformer ensembles. Moreover, we show that MCR can quickly and accurately recover naturally occurring conformations of most macrocycles.

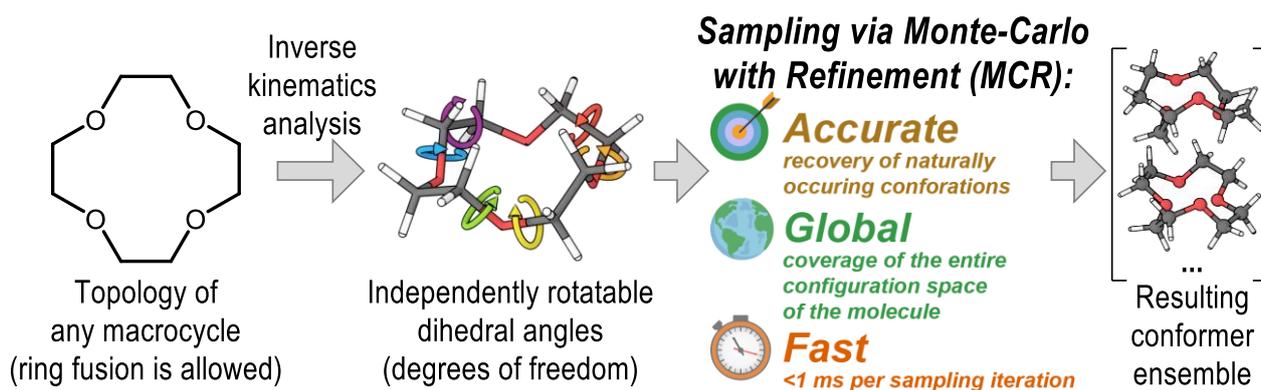


Fig. 1. Conformational sampling workflow *via* Monte-Carlo with Refinement.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant №22-73-10124).

References

- [1] Salmaso, V., Moro, S. // *Front. Pharmacol.* 2018. V. 9, P. 923.
[2] Krivoshchapov N.V., Medvedev M.G. // *WIREs Comput Mol Sci.* 2023. e1690.

Quantum mechanical-cluster approach to solve the bioisosteric replacement problem in drug design

Losev T.V.^{1,2}, Gerasimov I.S.¹, Panova M.V.¹, Lisov A.A.¹, Abdusheva Y.R.¹, Rusina P.V.¹, Zaletskaya E.¹, Stroganov O.V.¹, Medvedev M.G.^{1,2}, Novikov F.N.¹

¹*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Center NTI, Bauman Moscow State Technical University Moscow, Russia*

E-mail: losev.tim.v@gmail.com

Bioisosteres are molecules which differ in substituents having very similar shapes. Bioisosteric replacements are ubiquitous in modern drug design, where they are used to alter metabolism, change bioavailability, or modify activity of the lead compound. Prediction of bioisosteres relative affinities with computational methods is a long-standing task; however, the very shape closeness makes bioisosteric substitutions almost intractable for computational methods which use standard empirical force fields.

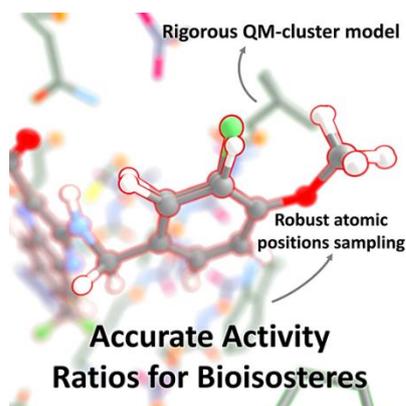


Fig. 1. Visual scheme of our approach

Here, we design a QM-cluster approach based on GFN2-xTB semi-empirical method and apply it to a set of H→F bioisosteric replacements. Our QM-cluster methodology based on few steps: extract ligand and the protein residues, which have at least one atom within 4 Å from the ligand, building convex hull and add residues penetrating it, move each atom (except for the fixed one) by 0.03(3) Å to create 101 different structures and find lowest energy during geometry optimization and finally calculate relative affinity. Finally, we estimate computational errors using bootstrap method. The proposed methodology enables advanced prediction of biological activity change upon bioisosteric substitution of -H with -F, with the standard deviation of 0.60 kcal/mol, surpassing the ChemPLP scoring function (0.83 kcal/mol), and making QM-based $\Delta\Delta G$ estimation comparable to ~ 0.42 kcal/mol standard deviation of in vitro experimental measurement. The speed of the method (~ 5 hours on a laptop) and lack of tunable parameters makes it affordable in current drug research.

T.V.L. and M.G.M. are grateful to the Russian Science Foundation for financial support (grant #22-73-10124).

Quantum chemical modelling of the Suzuki reaction with amino acid ligands

Petrova V.V.^{1,2}, Solovev Y.V.², Polynski M.V.³¹St. Petersburg University, St. Petersburg, Russia²M.M. Shemyakin and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia³National University of Singapore, Singapore

E-mail: st062449@student.spbu.ru

Current fine organic synthesis embraces the constraints associated with environmental sustainability and the reduction of the negative impact on the environment by implementing green chemistry principles [1]. The widely used Suzuki reaction in organic synthesis requires toxic phosphine compounds as palladium ligands. The use of phosphine-free catalysts in this reaction aligns better with green chemistry principles.

We explored the feasibility of the catalytic cycle of the Suzuki reaction (fig. 1) employing proteinogenic L- α -amino acids as stabilizing ligands for Pd(0)/Pd(II) centers in aqueous solution, as compared to the case of commonly used phosphine ligands as PPh₃ and PCy₃.

The activation free energies and Gibbs free energies of the elementary steps of the Suzuki reaction were assessed at the B97-3c// ω B97X-V/def2-TZVP level of theory. SMD (water, THF) was used to account for solvent effects.

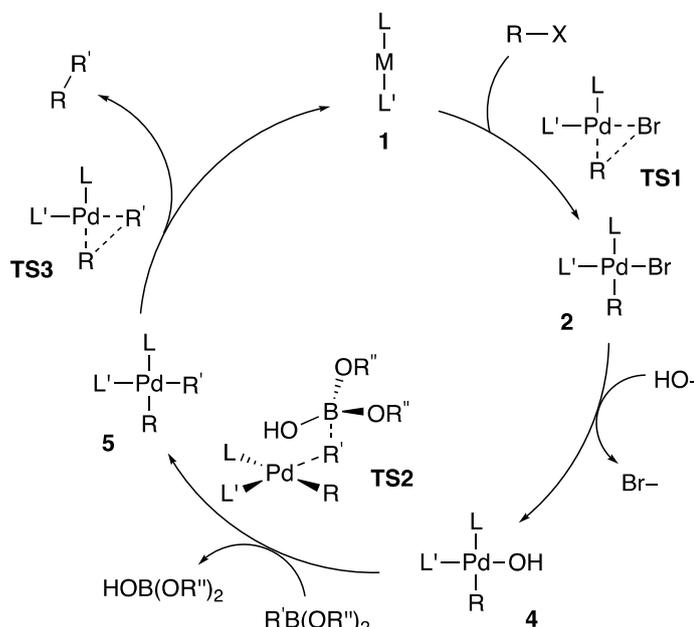


Fig. 1. Model catalytic cycle of the Suzuki reaction.

References

[1] McElroy C.R., Constantinou A., Jones L.C., Summerton L., Clark J.H. // Green Chemistry. 2015. V. 17. P. 3111-3121.

Исследование влияния квантового запутывания на двухфотонное поглощение зелёного флуоресцентного белка

Аслоповский В.Р., Щербинин А.В., Боченкова А.В.

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

E-mail: aslopovskiyvladislav@gmail.com

Скорость поглощения пар квантово-запутанных (коррелированных) фотонов линейно зависит от плотности потока, тогда как в случае классического двухфотонного поглощения эта зависимость является квадратичной; это позволяет проводить спектроскопические измерения при значительно меньших интенсивностях возбуждающего света. Такая особенность поглощения пар коррелированных фотонов может найти применение в ситуациях, когда существует риск фотообесцвечивания и других видов повреждения образцов, в частности при исследовании биологических объектов. Целью данной работы является разработка методики расчета сечений двухфотонного поглощения запутанных пар фотонов и анализ факторов, влияющих на его величину.

В данной работе построены полноатомные модели белка EGFP и его модификации EGFP T203I и получены их молекулярно-динамические траектории в NPT-ансамбле при 298 К с последующим охлаждением до 1 К. Оптимизация геометрии полученных структур проводилась методом КМ/ММ в варианте PBE0/(aug)-cc-pVDZ//CHARMM. Квантовая часть включает в себя хромофор и его ближайшее окружение. Энергии вертикальных электронных переходов рассчитаны методом ХМCQDPT2 в базисе (aug)-cc-pVDZ с векторами нулевого приближения, полученными методом SA(7)-CASSCF(14,13). Расчет моментов перехода и разности средних дипольных моментов проведен в нулевом порядке этой теории. Электростатическое поле белкового окружения учитывалось методом потенциалов эффективных фрагментов (EFP). Зависимости вероятностей двухфотонного поглощения (ДФП) пар коррелированных фотонов от времени их запутывания для первых трех переходов в белках EGFP и EGFP T203I рассчитаны путем прямого суммирования по состояниям в условиях двухфотонного резонанса и вырожденности фотонов по энергии. Показано, что для перехода $S_0 \rightarrow S_1$ зависимость вероятности ДФП пар коррелированных фотонов от времени запутывания быстро осциллирует на фемтосекундных временах, при этом пиковое и среднее (по времени запутывания) значения вероятности ДФП оказываются на порядки большими по сравнению с поглощением некоррелированных пар фотонов и определяются другими факторами, поэтому эффект от замены T203I оказывается прямо противоположным. В случае более высоко лежащих переходов наблюдается более сложная зависимость вероятности ДФП от времени запутывания, что связано с большим числом каналов перехода и их интерференцией, при этом также наблюдается значительное усиление поглощения по сравнению с классическим случаем.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-13-00126.

Стереохимия атомов галогенов в углеродном окружении

Афертьева А.Р., Карасев М.О., Пушкин Д.В.

Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королёва,
Самара, Россия

E-mail: aaferteva@bk.ru

Галогенуглеводороды играют одну из самых важных ролей в современном органическом синтезе, являясь не только растворителями, но и зачастую высокорекреационноспособными соединениями, поэтому выявление основных стереохимических особенностей атомов галогенов в структурах, содержащих химические связи Hal–C (Hal = F, Cl, Br, I), является актуальной задачей современной кристаллохимии. Кристаллохимический анализ 1855 структур галогенуглеводородов общей формулой $C_xH_yHal_z$ (x, y, z – стехеометрические коэффициенты), включающих 8641 кристаллографически неэквивалентный атом галогена (4011 атомов фтора, 2754 атома хлора, 1565 атомов брома и 311 атомов йода), проводился с использованием метода пересекающихся сфер и полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД).

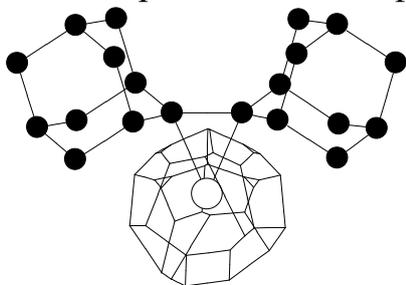


Рис. 1. ПВД атома Cl(1) в структуре {UGIDAP}. Черными кружками показаны атомы углерода, белым кружком – атом хлора. Для упрощения рисунка атомы водорода не показаны.

координационного числа всех атомов в структурах осуществляли с помощью метода пересекающихся сфер [1], согласно которому в изученной выборке присутствуют структурные фрагменты FC_n , $HalC_n$, где величина $n = 1$ или 2 в случае Hal = Cl, Br, I. Отметим, что структурные фрагменты ClC_2 (рис. 1) и BrC_2 , представленные единичными примерами, присутствуют в структурах, содержащих галогенониевые катионы (структуры {UGIDAP} и {DAKVUG}). Двухкоординированные атомы йода, образующие координационные полиэдры IC_2 , содержатся в структурах трииодида {RACNAK} и иодида {DIRZOT01} дифенилиодония. Объем ПВД

атомов галогенов закономерно увеличивается в ряду F–Cl–Br–I и принимает значения 17(2)–25(4)–26(4)–30(4) Å³ соответственно. Безразмерный параметр второго момента инерции ПВД атомов галогенов в изученной выборке монотонно уменьшается в ряду F–Cl–Br–I, принимая значения 0.095(4), 0.090(4), 0.088(2) и 0.086(2) для ПВД атомов F, Cl, Br и I соответственно. Величина вектора смещения атома галогена из центра тяжести его ПВД в рассмотренной выборке принимает существенно ненулевые значения, что является следствием наличия стереоактивных неподеленных электронных пар у атомов галогенов, обуславливающих существование градиента электронной плотности в области ядер обсуждаемых атомов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250, <https://rscf.ru/project/20-73-10250/>»).

Список литературы

[1] Сержкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журнал неорганической химии. 1997. Т. 42. С. 2036.

Механизмы и кинетика эмиссии электронов из слабосвязанных состояний анионов биологических хромофоров

Белецан О.Б., Боченкова А.В.

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

E-mail: ol.beletsan2015@yandex.ru, bochenkova@phys.chem.msu.ru

Зеленый флуоресцентный белок (GFP), впервые обнаруженный у медузы *Aequorea Victoria*, имеет большое значение для практической биологии, в частности, для непрерывного мониторинга экспрессии генов и изменений в живых клетках. При изучении спектральных и фотоэлектронных свойств изолированного анионного хромофора белка GFP и его модификаций особое внимание уделяется слабосвязанным электронно-возбужденным состояниям в видимой области электромагнитного спектра, перенос электрона из которых обусловлен электронно-колебательным взаимодействием. Такие процессы приводят к появлению низкоэнергетических электронов в фотоэлектронных спектрах. Целью данной работы является развитие теоретических подходов для изучения механизмов образования низкоэнергетических электронов из слабосвязанных состояний анионов биологических хромофоров. В работе разработан и реализован метод расчета фотоэлектронных спектров и спектров колебательной автоионизации из слабосвязанных электронно-возбужденных состояний молекулярных анионов. Метод основан на расчете матричных элементов неадиабатического взаимодействия в пространстве как электронных, так и ядерных переменных. При расчетах также учитывалась неравновесная заселенность колебательных уровней в электронно-возбужденном состоянии молекулярного аниона при возбуждении из основного электронного состояния лазерными импульсами с различной энергией. Матричные элементы вектора неадиабатической связи между электронно-возбужденным и ионизированным состоянием молекулярного аниона в пространстве электронных переменных рассчитывались с помощью многоконфигурационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве CASSCF(4,6)/(aug)-сс-pVDZ+. Вычисления энергий и градиентов в различных электронных состояниях аниона проведены с использованием инвариантной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений второго порядка в варианте XMCQDPT2/CASSCF(14,14)/(aug)-сс-pVDZ+. С помощью разработанного метода проведено моделирование спектров фотоионизации и фотоэлектронных спектров анионного хромофора белка GFP и его модификаций при колебательной автоэмиссии электронов из состояния S_1 и диполь-связанных состояний. Полученные результаты позволяют идентифицировать неадиабатический канал фотоионизации в экспериментальных спектрах и объяснить природу специфичности в механизме образования низкоэнергетических электронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00126).

Квантово-химическое моделирование системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

Бирюкова Т.Ю.¹, Плехович С.Д.¹, Плехович А.Д.², Росточкина Е.Е.²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижегород, Россия

²Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний
Новгород, Россия

Email: tanusha_tanusha_2001@mail.ru

Компьютерный дизайн системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и изучение влияния фазового состава на оптические и электронные характеристики граната является актуальным направлением исследования, так как $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), получают в виде монокристалла, керамики, стекла и т.д. В работе методом DFT/uPBE/PBE/SDD(1an12DZ) и DFT/uB3PW91/SDD рассчитаны модели различного стехиометрического соотношения: $\text{Y}_6\text{Al}_{15}\text{O}_{15}$ и $\text{Y}_7\text{Al}_9\text{O}_{26}$. В представленных моделях обнаруживаются преимущественно группы AlO_4^{5-} и AlO_6^{9-} , в которых O находится в тетраэдрических и октаэдрических позициях (d4 и d6 соответственно). Y представлен в группах YO_4^{5-} , и в малом количестве в группах YO_6^{9-} , YO_8^{13-} , в которых O существует в тетраэдрических, октаэдрических и додекаэдрических позициях (d4, d6 и d8). В соответствии с полученной моделью (Рис. 1) произведен расчет ИК-спектров (Рис. 3) методом, приведённым выше, а также выполнено соотнесение полос поглощения рассчитанных волновых чисел с измеренными. Методом DFT/RB3PW91/SDD рассчитан электронный спектр поглощения и энергии уровней (Рис. 2).

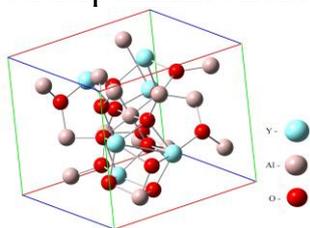
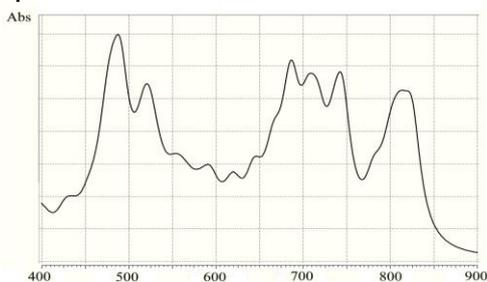


Рис. 1. Строение молекулы $\text{Y}_6\text{Al}_{15}\text{O}_{15}$, рассчитанная методом DFT/uPBE/PBE/SDD



(a)

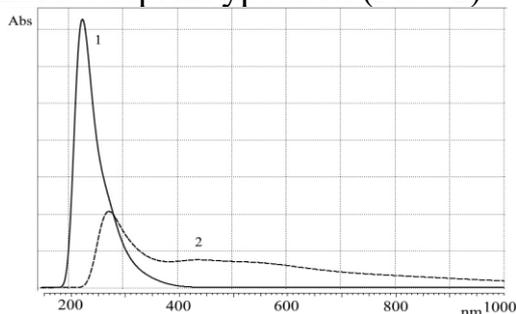
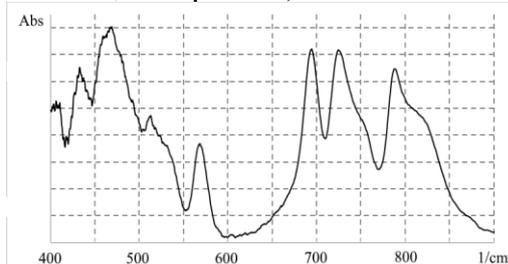


Рис. 2. Электронный спектр $\text{Y}_7\text{Al}_9\text{O}_{26}$. (1 – синглет, 2 – триплет)



(б)

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант номер 20 – 73 – 10110).

Изучение влияния ароматичности на поляризуемость металлоценогтапорфиринов

Валиулина Л.И., Валиев Р.Р.

Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: valiulina-lenara@mail.ru

Металлоценогтапорфирины характеризуются уникальной структурой, в которой происходит перенос π -сопряжения порфириноида через металлоценовый фрагмент посредством d -электронов металла, что в результате приводит к формированию единого трехмерного π - d сопряженного контура и металломакроциклической ароматичности.

В работе с помощью методов квантовой-химии были проведены расчеты электрической поляризуемости и количественная оценка ароматичности металлоценогтапорфиринов с переходными металлами VIII группы (Fe, Ru) и изоэлектронными ионами IX (Co^+ , Rh^+) группы. Ароматичность соединений оценивалась на основе магнитного критерия с использованием метода калибровочно инвариантных магнитно-индуцированных плотностей тока (GIMIC). Расчеты оптимизированной структуры, тензора ядерного магнитного экранирования и поляризуемости проводились на уровне B3LYP/def2-TZVP.

В ходе исследования установлена зависимость средней поляризуемости металлоценогтапорфиринов от характера ароматичности молекул, а также от величины магнитно-индуцированных кольцевых токов. Полученные результаты указывают на качественное и количественное влияние ароматичности на величину электрической поляризуемости металлоценогтапорфиринов.

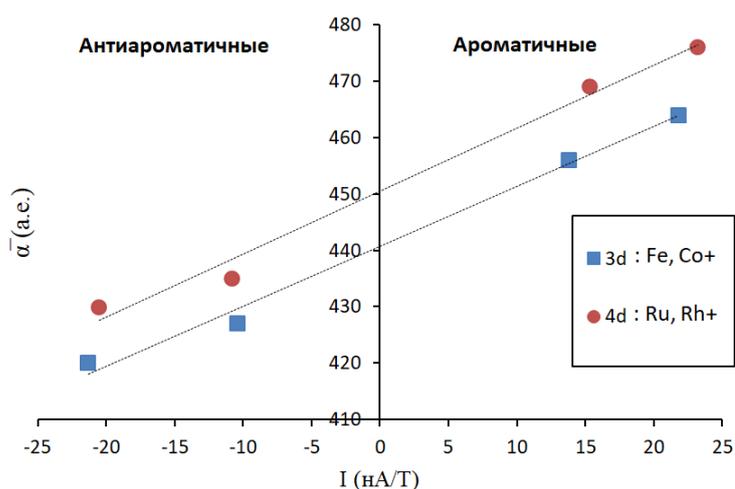


Рис. 1. Зависимость средней поляризуемости (при $\omega = 0,653$ эВ) от величины магнитно-индуцированных токов для исследованных металлоценогтапорфиринов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-73-10081).

Исследование термодинамических характеристик гуминовой кислоты при помощи методов квантовой химии

Герасимова Э.В.^{1,2}, Ананичева С.А.^{1,2}, Крапивницкая Т.О.², Зеленцов С.В.^{1,2},
Песков Н.Ю.^{1,2}

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

²Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: e.gerasimova@ipfran.ru

Термодинамические характеристики природных веществ являются важными параметрами, которые позволяют описать и предсказать поведение и свойства материалов в различных условиях. Они включают в себя, главным образом, такие свойства, как энтальпия (H), энтропия (S), внутренняя энергия, свободная энергия Гиббса (G). Нами рассматривалась молекула гуминовой кислоты (компонент торфа), структура из работы [1]. Для оптимизации геометрии молекулы выбран метод MP2, для расчёта термодинамических функций и дипольного момента: V3LYP, BP86 - с базисными наборами def2-SVP.

Таблица 1. Результаты расчетов гуминовой кислоты некоторыми методами квантовой химии

Метод расчета	H° , а.е.	G° , а.е.	Дипольный момент, Д
V3LYP	-2756.8	-2756.9	5.7
BP86	-2758.5	-2758.7	5.6
BP86 и V3LYP	-2758.5	-2758.7	5.7

Приведенные в таблице 1 результаты показывают, что для начальных расчетов достаточно гибридного метода BP86 с базисным набором def2-SVP и дополнительным базисным набором def2/J. Значительная величина дипольного момента способствует большой чувствительности к МВ излучению.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-19-00763).

Список литературы

[1] Тихова В.Д., Сартаков М.П., Комиссаров И.Д. // Гуминовые вещества в биосфере. 2010. С. 201-208.

Влияние введения серебра на спектральные свойства висмутсодержащих композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол

Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург,
Россия*

E-mail: girsovama@yandex.ru

В работе получены новые висмутсодержащие композиционные материалы (ВКМ) с переменным содержанием серебра на основе силикатных пористых стекол (ПС) (ПС-8В-НТ). Матрицы ПС изготовлены путем сквозного выщелачивания пластин двухфазного стекла заводской варки в водных растворах HNO_3 при кипячении с последующей промывкой в дистиллированной воде, сушкой при $120\text{ }^\circ\text{C}$ (ПС-8В-НТ-120). Образцы ВКМ получены при комнатной температуре в подкисленных 0.5 M водно-солевых растворах пентагидрата нитрата висмута в присутствии нитрата серебра (соотношение солей в растворе Bi/Ag от 1:1 до 10:1). Затем серия образцов ВКМ была подвергнута тепловой обработке (по специально разработанным режимам [1]) при температурах T от 650 до $800\text{ }^\circ\text{C}$ (на воздухе) с изотермическими выдержками в течение $15\text{--}120$ мин. Проведены исследования ВКМ методом оптической спектроскопии (спектрофотометр СФ-2000, наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 nm). Исследованы спектральные зависимости оптической плотности ВКМ в спектральном диапазоне $250\text{--}1100\text{ nm}$. Выполнены исследования ВКМ методом ближней ИК спектроскопии с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 («ИНФРАСПЕК», Россия) со спектральным разрешением 2 cm^{-1} . Изучены ИК спектры пропускания ВКМ в области частот $11000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Исследования ВКМ методами ближней ИК и спектроскопии и оптической спектроскопии проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной $1.50 \pm 0.15\text{ mm}$ при комнатной температуре.

Установлено влияние состава ВКМ (концентрация введенного висмута, серебра и соотношения Bi/Ag в водном растворе) и режима тепловой обработки ВКМ (при T от 650 до $800\text{ }^\circ\text{C}$, воздух) на их спектральные свойства.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Гос. регистрация № 1021050501068-5-1.4.3, № 1023032900385-8-1.4.3).

Список литературы

[1] Пат. 2605711 Российская Федерация. Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В. – № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. 17 с.: ил.

Исследование механических свойств полиморфных модификаций 2-пиразинкарбоксамида расчетными методами

Дубок А.С.^{1,2}, Рычков Д.А.^{1,2}

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: a.dubok1@g.nsu.ru

Молекулярные кристаллы органических веществ долгое время считались хрупкими материалами как класс. В литературе встречались редкие сообщения о кристаллах, способных к значительным пластическим и эластическим деформациям.

История систематического изучения механически податливых органических кристаллов началась с открытия систем, способных к необратимому трехточечному изгибу без разрушения. Изучив выборку из всех известных (на тот момент) гнущихся кристаллов, Ч. М. Редди и др. были предложены эмпирические критерии способности органических кристаллов к пластической деформации, а также соответствующая модель [1].

В данной работе мы проверили соответствие критериев и модели изгиба Ч. М. Редди и др., применяя методы вычислительной химии (ММ, ТФП) для моделирования скольжения (Рис.1), растяжения и связывания слоёв в случае кристаллов α - и δ - полиморфных модификаций 2-пиразинкарбоксамида. По результатам данного и предыдущего [2] исследования предложены улучшенные критерии для поиска новых гнущихся органических кристаллов расчетными методами. В работе предложена общая концепция исследования гнущихся органических кристаллов расчетными методами.

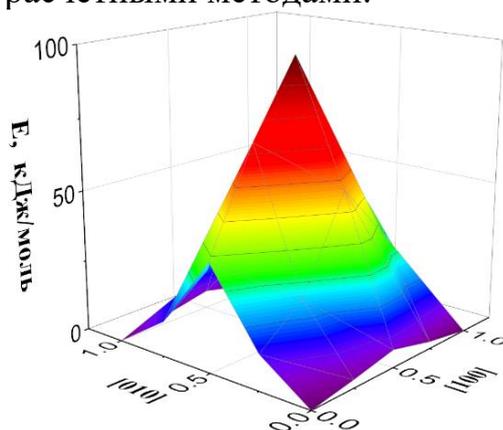


Рис. 1. ППЭ скольжения слоёв при изгибе на (001) грани α -формы пиразинамида.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-10142, <https://rscf.ru/project/23-73-10142/>.

Список литературы

- [1] Panda M.K. et al. // Nat Chem. 2015. Vol. 7. № 1. P. 65–72.
[2] A.S. Dubok et al. // Crystals. 2023. Vol. 13. № 4. 617.

Координационные полиэдры SnC_nHal_m в структурах кристаллов

Зубкова Д.Н., Карасев М.О., Пушкин Д.В.

Самарский национальный исследовательский университет

им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

E-mail: maxkarasev@inbox.ru

В последние годы активно изучаются особые взаимодействия между электронодонорным фрагментом и элементом 14-й группы, действующим как кислота Льюиса. Это явление можно эффективно использовать для проектирования супрамолекулярных структур.

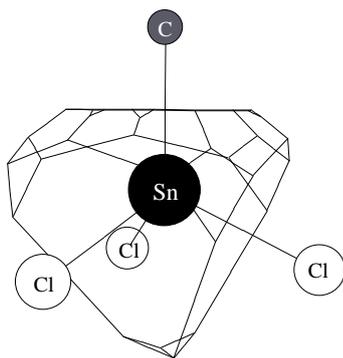


Рис. 1. ПВД атома олова в структуре трет-бутилтрихлоролова.

Кристаллохимический анализ 338 оловоорганических соединений, содержащих координационные полиэдры SnC_nHal_m ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$), проводился с использованием полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) и метода пересекающихся сфер [1]. В качестве примера на рис. 1 представлен ПВД атома Sn в структуре трет-бутилтрихлоролова (RefCode AFASOP).

Согласно полученным данным, атомы олова координируют 1–5 атомов углерода и 1–5 атомов галогена. Независимо от координационного числа атомов Sn, формы и симметрии их ПВД, валентные и невалентные взаимодействия описываются единой линейной зависимостью значений телесных углов граней ПВД от соответствующих межатомных расстояний. На величину объема ПВД атомов олова влияет значение степени окисления атома Sn, а также химическая природа атомов окружения. Например, в комплексах $\text{Sn(II)C}_2\text{Cl}$ $V_{\text{ПВД}} = 20.9 \text{ \AA}^3$, а в случае $\text{Sn(IV)C}_2\text{Cl}$ $V_{\text{ПВД}} = 13.42 \text{ \AA}^3$; в структурах $\text{Sn(IV)C}_4\text{Cl}$ $V_{\text{ПВД}} = 13.8(1) \text{ \AA}^3$, а в случае Sn(IV)CCl_4 $V_{\text{ПВД}} = 15.2(2) \text{ \AA}^3$. Согласно полученным данным, безразмерный параметр G_3 , характеризующий величину второго момента инерции ПВД атомов олова, изменяется в узком диапазоне значений от 0.084 до 0.089, что указывает на явно выраженный ковалентный характер связей $\text{Sn}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{C}, \text{F}, \text{Cl}$). Значение параметра D_A , характеризующего вектор смещения ядра атома олова из центра тяжести его ПВД, принимает ненулевые значения лишь в случае производных Sn(II) , что вызвано наличием стереоактивной неподеленной электронной пары.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250, <https://rscf.ru/project/20-73-10250/>»).

Список литературы

[1] Сerezкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журнал неорганической химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036–2077.

Тетрельные взаимодействия в структурах германийорганических соединений

Зюзина Т.В.¹, Карасев М.О.¹, Пушкин Д.В.¹, Карасева И.Н.²

¹Самарский национальный исследовательский университет
им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

²Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: TankO.ZyziK@yandex.ru

В рамках стереоатомной модели строения кристаллов, основанной на разбиении пространства с помощью полиэдров Вороного-Дирихле был произведен кристаллохимический анализ 45 кристаллических структур органических производных германия, содержащих 60 кристаллографически неэквивалентных тетракоординированных атомов Ge. Выборка включала атомы германия Ge(II) (10 атомов, 16.7% от выборки), Ge(III) (14 атомов, 23.3% от выборки) и Ge(IV) (36 атомов, 60.0% от выборки). Чаще всего атомы германия образуют химические связи с атомами углерода (155 связей из 240), на втором месте по частоте встречаемости располагаются связи с атомами германия (16 связей из 240). Координационные числа атомов определялись используя метод пересекающихся сфер [1]. Согласно полученным данным, в ряду Ge(II)–Ge(III)–Ge(IV) объем полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) атомов германия закономерно уменьшается и в среднем составляет 15.4(9), 12.7(7) и 10(1) Å³. Величина второго момента инерции ПВД атомов германия в охарактеризованной выборке изменяется в диапазоне 0.0858–0.0976 (в среднем 0.090(2)), что указывает на явно выраженный ковалентный характер связей, образованных атомами германия. Величина вектора смещения атома германия из центра тяжести его ПВД D_A принимает существенно ненулевые значения в случае производных Ge(II), для которых $D_A = 0.22(3)$ Å, что указывает на наличие градиента электронной плотности в области ядер атомов Ge(II), вызванного наличием стереоактивной неподеленной электронной пары на атомах Ge(II). Дополнительный анализ показал, что 26 кристаллографически неэквивалентных атомов германия, содержащиеся в 16 структурах образуют тетрельные взаимодействия с атомами фтора. Взаимодействия Ge···F рассматривали в качестве тетрельного контакта при условии, что значения телесных углов граней ПВД Ge/F составляют не менее 4%, и при этом такие контакты Ge/F являются прямыми (линия, соединяющая ядра атомов Ge и F, пересекает грань ПВД, отвечающая данному контакту Ge/F), а также наблюдается существенное изменение характеристик ПВД атомов германия, рассчитанных с учетом атомов фтора и без их учета.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250, <https://rscf.ru/project/20-73-10250/>»).

Список литературы

[1]. Сержкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журнал неорганической химии. 1997. Т. 42. С. 2036.

Кристаллоструктурная роль *орто*-галогенбензоат-анионов

Иванюкова В.Н., Карасев М.О., Пушкин Д.В.

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

E-mail: ivanyukova02@gmail.com

В рамках стереоатомной модели строения кристаллов с использованием характеристик полиэдров Вороного-Дирихле осуществлен кристаллохимический анализ координационных соединений, содержащих в своем составе атомы 3d-металлов, а также *орто*-галогенбензоат-анионы. Рассмотрены типы координации *орто*-галогенбензоат-ионов по отношению к переходным металлам от Ti до Zn. Выявлено влияние типа координации на характеристики связей М–О в структурах кристаллов.

Согласно полученным данным, в структурах кристаллов по отношению к атомам 3d-элементов *орто*-галогенбензоат-ионы проявляют 6 различных типов координации: M^1 , M^2 , B^2 , B^3 , B^{01} и B^{11} . Обозначение типов координации дано в соответствии с методикой [1]. Показано, что химическая природа экзо-

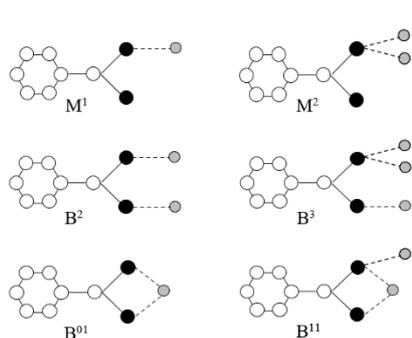


Рис. 1. Типы координации *орто*-галогенбензоат-ионов. Белые кружки – атомы С, черные – атомы О, серые – ионы координированных металлов. Для упрощения рисунка атомы Н не показаны.

циклического гетероатома, влияет на тип координации (рис. 1): наиболее распространенным типом координации *орто*-галогенбензоат-иона является B^2 (54.1% от изученной выборки), а на втором месте по распространенности располагается тип координации M^1 (29.3% от изученной выборки), реализующиеся для большинства 3d-металлов В то же время более сложные типы координации, такие как B^3 (3,1%), B^{11} (1,75%) или B^{01} (10%), проявляются реже и встречаются исключительно для более тяжелых 3d-металлов начиная с марганца.

В соответствии с правилом 18 электронов [2] охарактеризована электронодонорная способность *орто*-галогенбензоатов по отношению к атомам 3d-металлов. Показано, что при движении по периоду слева направо электронодонорная способность *орто*-галогенбензоатов по отношению к 3d-металлам уменьшается.

Список литературы

[1] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. 2009. V. B65. № 1. P. 45.
 [2] Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Теоретическая химия. С.-Пб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 503 с.

Расчет энергии донорно–акцепторной связи между функциональными группами –ОН и –SH поаерхностных агентов с квантовыми точками CdS и ZnS

Исхаков А.Ф., Самойленко А.В., Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

E–mail: iskhakov.adil@mail.ru

Квантовые точки (КТ) являются объектом изучения нанотехнологий и материаловедения и могут применяться во многих областях техники. Важную роль в функциональности КТ играет их поверхность, модификация которой может придать новые свойства или изменить существующие. Одним из способов модификации КТ является использование поверхностных агентов, например такие как поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они позволяют повысить стабильность КТ, сохранить их форму и размер, исключить доступ к поверхности посторонних соединений, а также придать КТ свойства биосовместимости.

Оптимизация геометрии и расчет ИК–спектров молекул ПАВ (тиогликолевой, тиопропионовой и дигидролеполиевой кислот) были проведены в программе Gaussian09. Это необходимо для сравнение с расчётных с реальными ИК–спектрами, тем самым высчитывая погрешности вычислений применяемых методов. Для расчетов использовался метод теории функционала плотности (DFT) с функционалом HSEH1PBE, поскольку он показал σ равную $>1\%$. Расчеты полной поверхностной энергии КТ с координированными на поверхности оптимизированными молекулами ПАВ проводились с использованием полуэмпирического метода PM7. Начальное положение ПАВ определялось близостью функциональных групп к поверхности КТ, для взаимодействия с ней различными функциональными группами ПАВ. Предполагалось формирование связи как монодентатной связи с тиольной группой или гидроксильной (в составе карбоксильной), так и бидентатной с обеими группами.

Результаты расчета энергии донорно–акцепторной связи между атомами металлов наночастиц CdS и ZnS и ПАВ показали следующие результаты. Энергии связи ПАВ с поверхностью КТ ZnS варьируются от 0,50 до 0,88 эВ в случае ПАВ с группой –SH и 0,93–1,00 эВ для ПАВ с группой –ОН. В случае КТ CdS значения энергии составили 2,91–6,79 эВ для ПАВ с группой –SH и 3,88–7,61 эВ в случае группы –ОН.

Из литературных данных следует, что энергия связывания Zn и Cd с тиоловой группой должна быть выше, чем в случае ПАВ с карбоксильной группой, из–за ее более высокой электроотрицательности. Вероятно, полученные в результате расчета значения объясняются бидентатной координацией ПАВ с карбоксильной группой на поверхности КТ и образованием донорно–акцепторных связей с двумя атомами кислорода.

Исследование роли невалентных взаимодействий в активном центре рибонуклеазы А

Капланский М.В., Тупикина Е.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: mark2402@mail.ru

Лимитирующей стадией ферментативного гидролиза РНК является перенос протона с имидазольного фрагмента гистидина-119 рибонуклеазы А на субстрат, который проходит через промежуточное образование водородных связей (рисунок 1). Чем прочнее образующиеся водородные связи, тем легче реализуется переход протона. Активные центры всех ферментов содержат сложную систему невалентных взаимодействий, влияющих на прочность водородных связей и, как следствие, скорость ферментативной реакции. Однако остаётся открытым вопрос о влиянии каждого отдельного невалентного взаимодействия на итоговую активность фермента. Целью данной работы является анализ роли невалентных взаимодействий в ферментативной реакции гидролиза в комплексе рибонуклеазы А с модельным монофосфатным лигандом.

Методами квантовой химии изучено электронное строение равновесной конфигурации ядер каталитического центра рибонуклеазы А в присутствии монофосфатного лиганда. Описаны критические точки электронной плотности типа (3; -1) водородных связей, участвующих в формировании фермент-субстратного комплекса. В частности, в этих точках рассчитаны значения лапласиана электронной плотности, а также плотностей локальной кинетической и потенциальной энергии электронов. Проведён анализ взаимного влияния невалентных взаимодействий, образованных аминокислотными остатками гистидина-12 и гистидина-119 в активном центре рибонуклеазы А.

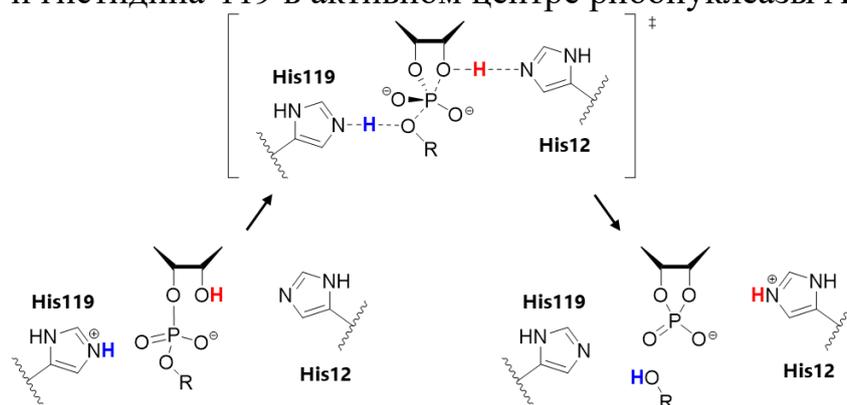


Рис. 1. Механизм разрыва связи O–P, катализируемый ферментом рибонуклеаза А [1]

Исследование проведено при финансовой поддержке российского научного фонда (№ 22-73-00094).

Список литературы

[1] Harris M. E., Piccirilli J. A., York D. M. //Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics. – 2015. – Т. 1854. – №. 11. – С. 1801-1808.

Квантово-химическое моделирование механизма реакции прямого С-нитрования имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана ацетилнитратом

Кудрявцев Т.А.¹, Кобякова М.Е.², Королев В.Л.², Заварзин И.В.¹

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

²Курский государственный университет, Курск, Россия
E-mail: kobyakova.masha@inbox.ru

С-нитроимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксан (**1**) является эффективным ингибитором агрегации тромбоцитов [1].

С целью оптимизации условий его получения мы теоретически исследовали механизм реакции нитрования исходного имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана (**2**). В рамках настоящей работы методом DFT B3LYP/6-311G++(d,p) проведена оценка активационных барьеров реакции С-нитрования **2** ацетилнитратом в газовой фазе (рис. 1):

Образование **1** из **2** термодинамически выгодно (выигрыш энергии составляет 28.2 ккал/моль). Процесс двухстадийный: активационный барьер первой стадии (**2** → **3**, 25.8 ккал/моль), на 8,9 ккал/моль больше в сравнении с активационным барьером второй стадии (**3** → **1**, 16.9 ккал/моль). Лимитирующая первая стадия.

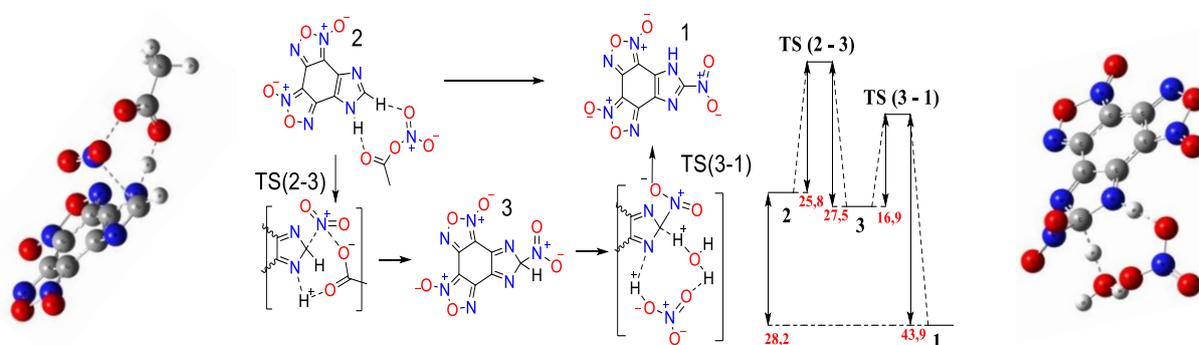


Рис.1 Схема реакции

Небольшая разница (1,7 ккал/моль) между барьерами прямой **2** → **3** и обратной **3** → **2** реакции указывает на возможную обратимость данного процесса. Стадия (**3** → **1**), по-видимому, необратима, так как разница активационных барьеров прямой и обратной реакции составляет 27,0 ккал/моль.

Список литературы

[1] Алексеев А.А.: автореферат дис....канд. фарм. наук. – М. 2015, с. 11

Неожиданное подавление фотохромизма в случае метоксизамещенных производных спиропиранов

Козленко А.С., Макарова Н.И., Ростовцева И.А., Пугачев А.Д., Метелица А.В., Ожогин И.В.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: kozlenko@sfedu.ru

Спиропираны (СПП) – один из наиболее перспективных классов фотоконтролируемых молекулярных переключателей, представляющих интерес для создания различных интеллектуальных материалов. Свойства СПП сильно зависят от структуры молекул. Как правило, введение донорных групп в индолиновую и акцепторных – в бензопирановую часть молекулы способствует стабилизации активного мероцианинового изомера и положительно влияет на спектрально-кинетические свойства соединений. Однако, неожиданно было установлено, что соединение **1**, содержащее метоксильную группу в положении 5, не проявляет фотохромных свойств в отличие от своего 5-незамещенного аналога **2** (рис. 1А) [1]. В ходе кванто-во-химического моделирования установлено, что в возбужденном состоянии барьер перехода из СП в *цис*-МЦ форму составляет 23.0 и 19.2 ккал·моль⁻¹ для СПП **1** и **2** соответственно, а также *цис*-МЦ изомер СПП **2** 8.9 ккал·моль⁻¹ более стабилен по сравнению со своей СП формой, чем в случае соединения **1**.

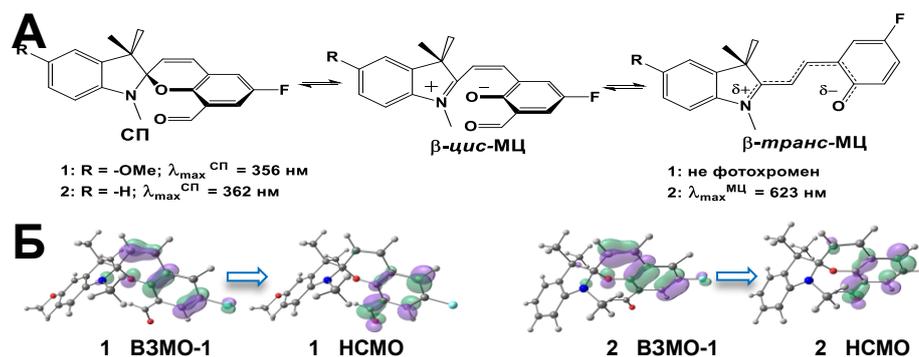


Рис. 1. Упрощенная схема изомеризации спиропиранов (А) и распределение молекулярных орбиталей, задействованных в наиболее интенсивных переходах (Б).

В обоих случаях в процессе возбуждения наблюдается перенос электронной плотности с индолиновой на бензопирановую часть (рис. 1Б). При этом анализ зарядов на атомах показал, что степень ионности связи $C_{\text{спиро}}-O$ значительно выше в случае СПП **2**. При переходе к первому переходному состоянию перераспределение электронной плотности на атомах C(2,2') и O(1') составляет соответственно 10 и 28% в случае СПП **2** и 67 и 36% в случае СПП **1**. Таким образом, в случае производного **2** донорный эффект метоксильной группы способствует снижению ионности связи $C_{\text{спиро}}-O$, тем самым затрудняя ее гетеролитический разрыв и препятствуя проявлению фотохромных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10300, <https://rscf.ru/project/21-73-10300/>) и выполнена в Южном федеральном университете.

Список литературы

[1] Pugachev A.D. *et al.* // Dyes Pigm. 2022. V119. 110043.

Определение стационарной концентрации синглетного кислорода как новый способ сопоставления фотоактивности порфиринов

Коробков С.М., Бирин К.П., Цивадзе А.Ю.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия

E-mail: skor42@inbox.ru

Генерация активных форм кислорода порфиринами используется для осуществления набора каталитических трансформаций [1], при этом множество этих процессов происходят с участием синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$). На сегодняшний день значение квантового выхода генерации $^1\text{O}_2$ часто используется для сравнения эффективности сенсibilизаторов, тем не менее, эти значения далеко не всегда адекватно объясняют реальные закономерности, наблюдаемые при сопоставлении фотоактивности тетрапиррольных молекул [2].

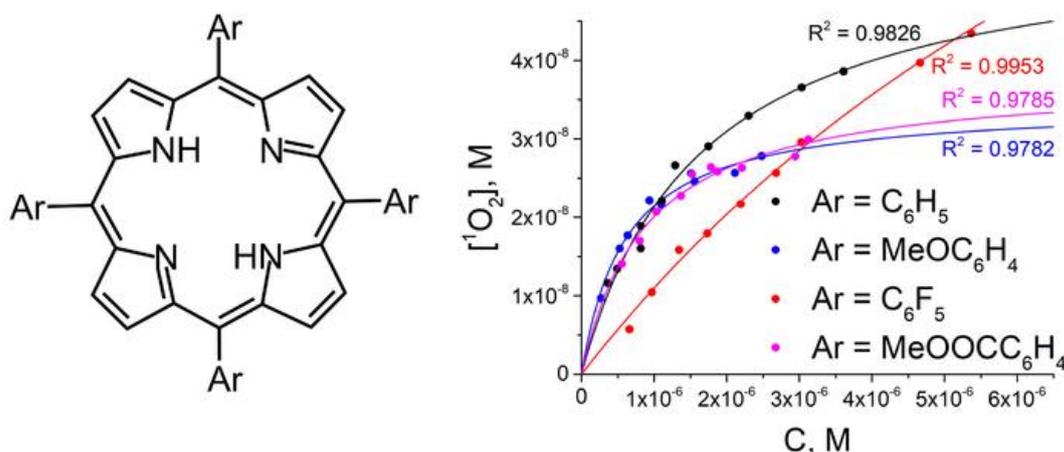


Рис. 2. Структуры порфиринов, использованные в исследовании (слева); Зависимость концентрации $^1\text{O}_2$ от концентрации сенсibilизатора в CCl_4 (справа).

Был предложен способ оценки эффективности генерации $^1\text{O}_2$, основанный на измерении кинетики фотодегградации селективной ловушки в присутствии порфирина [3], что позволило определить концентрацию $^1\text{O}_2$ в растворе. Эксперименты в серии растворителей, а также с различными порфириновыми сенсibilизаторами продемонстрировали заметное влияние растворителя на концентрацию $^1\text{O}_2$, а также нелинейную зависимость между концентрацией $^1\text{O}_2$ и сенсibilизатора в CCl_4 . На основе кинетической схемы генерации $^1\text{O}_2$ в растворе с использованием квазистационарного приближения формальной кинетики было получено уравнение для оценки концентрации $^1\text{O}_2$, хорошо описывающее экспериментальные данные. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-23-00542.

Список литературы

- [1] Costa *et al.* *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, 16, 917-955.
- [2] Polivanovskaia *et al.* *J. Catal.* **2022**, 413, 342-352.
- [3] Korobkov *et al.* *Dye. Pigment.* **2023**, 220, 111749.

Сравнение теоретических и экспериментальных ИК-спектров 4-нитроанилина и 2-хлор-4-нитроанилина

Кровякова Е.И., Швец М.Е.

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

E-mail: K.Liza.9072003@gmail.com

ИК-спектроскопия является распространенным методом идентификации соединений. В данной работе осуществлен анализ структур 4-нитроанилина и 2-хлор-4-нитроанилина с использованием ИК-спектроскопии и подтверждение экспериментальных данных теоретически рассчитанными. Выбор веществ обусловлен необходимостью идентификации 2-хлор-4-нитроанилина, полученного путем галогенирования амина. Для того, чтобы подтвердить наличие фрагмента хлора в полученном веществе был проведен его ИК-анализ и данные были сопоставлены с результатами для исходного амина.

Расчеты производились в программном обеспечении ORCA 5 [1], расчетным методом теории функционала плотности (DFT). Для оптимизации геометрии молекулы использовали функционалы ω B97x-D4/aug-cc-pVTZ и трехэкспоненциальные базисные наборы Даннинга.

Экспериментальные и теоретические данные для 2-хлор-4-нитроанилина приведены на рисунке 1, где зеленая линия – эксперимент, розовая – расчет.

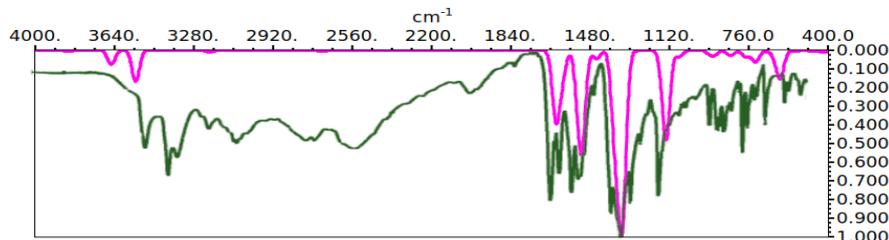


Рис. 1. Спектр 2-хлор-4-нитроанилина

Результаты для 4-нитроанилина приведены на рисунке 2, где зеленая линия – расчет, коричневая – эксперимент.

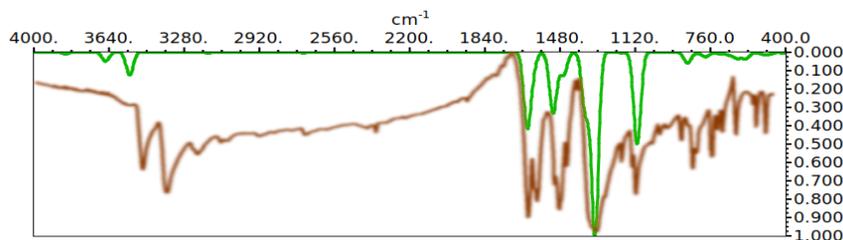


Рис. 2. Спектр 4-нитроанилина

Список литературы

[1] Neese F. // WIREs Comput Mol Sci. – 2017. – Vol. 8, No 1. – P. e1327.

Моделирование кинетики фотоиндуцированной фрагментации ретиналя

Кулиев Р.Г., Белецан О.Б., Боченкова А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Москва, Россия

E-mail: kuliev71@mail.ru, ol.beletsan2015@yandex.ru,

bochenkova@phys.chem.msu.ru

Протонированное основание Шиффа транс-ретиналя является хромофорной группой родопсинов 1-го типа – светочувствительных белков, выполняющих фотоэнергетическую и сенсорную функции. Поглощение фотона в белковом окружении приводит к изомеризации транс-ретиналя, и через последовательное образование интермедиатов молекула возвращается в исходное состояние. Таким образом осуществляется фотоцикл – механизм функционирования ретиналь-содержащих белков. Однако проведение реакции в газовой фазе предотвращает возможность передачи энергии окружающей среде и, как следствие, одним из возможных каналов реакции является фотоиндуцированная фрагментация. Избыток энергии перераспределяется после фотовозбуждения по колебательным модам и, если ее достаточно для преодоления барьера реакции, происходит изомеризация молекулы и дальнейшая фрагментация с образованием укороченного основания Шиффа и толуола. При возбуждении в видимом диапазоне реакция протекает селективно. Целями данной работы являются анализ механизма данной реакции, построение кинетической схемы и расчет времени жизни изолированных молекул ретиналя после фотовозбуждения в видимом диапазоне.

В работе разработан и реализован метод расчета времени жизни изолированной системы в зависимости от длины волны возбуждения в рамках квазиравновесной теории. Метод основан на расчете плотности колебательных уровней с помощью алгоритма Байера-Свайнхарта. Вычисление энергий стационарных точек проведены с использованием многоконфигурационной теории возмущений второго порядка в варианте MRMP2/CASSCF(12,12)/cc-pVDZ. С помощью разработанного метода был исследован механизм фотоиндуцированной фрагментации ретиналя, а также проведена оценка времени жизни изолированных молекул при возбуждении с длиной волны 530 и 550 нм. По итогам работы проведено сравнение теоретических и экспериментальных времен жизни и показано их хорошее согласие, предложена кинетическая модель для описания процесса фотоиндуцированной фрагментации и предложен способ оценки времени жизни молекулы в зависимости от длины волны возбуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-13-00126).

Флуоресцентные RET-сенсоры на катионы металлов

Куцевалова У.А.^{1,2}, Павлова М.А.², Панченко П.А.²

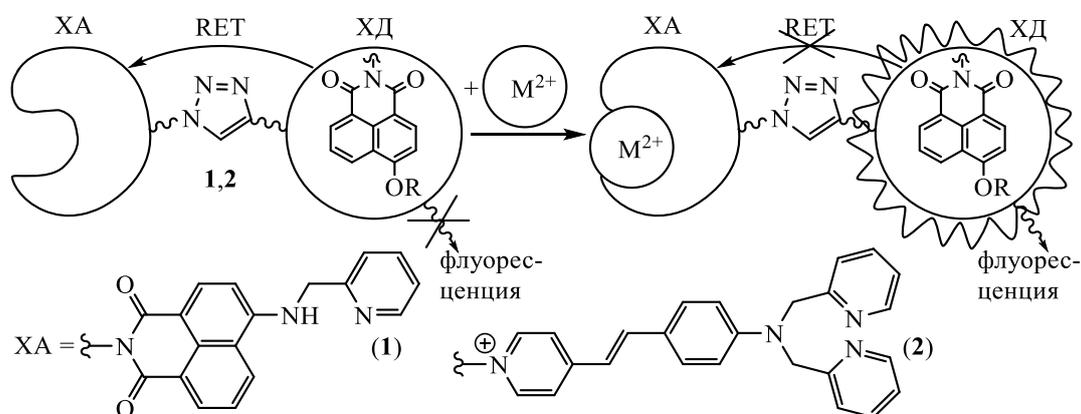
¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

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

E-mail: ulianakutsev@yandex.ru

Сенсоры с резонансным переносом энергии (RET) распространены в биологических исследованиях, т.к. высокий контраст в переключении оптического сигнала в RET-хемосенсорах сочетается с возможностью использования рецепторных групп, обратимо связывающих определяемый катион металла [1,2]. Контроль содержания ионов металлов в клетке позволяет изучать процессы организма, а также диагностировать некоторые заболевания. Молекулы сенсоров **1** и **2** состоят из двух хромофорных фрагментов: в качестве донора энергии (ХД) выступают алкоксипроизводные нафталимида, а в качестве акцепторов (ХА) выступают ICT-хромофоры, содержащие рецепторные пиколиламиновые фрагменты. Компоненты RET пар подбирались таким образом, чтобы спектр флуоресценции ХД перекрывался со спектром поглощения ХА – при таком сочетании фотоактивных компонентов в системе реализуется эффективный резонансный перенос энергии (схема 1).

Схема 1



Координация рецептора с катионом металла сопровождается гипсохромным сдвигом спектра поглощения ХА, что приводит к уменьшению интеграла перекрывания спектров и вызывает снижение эффективности RET-процесса, сопровождающееся разгоранием флуоресценции хромофора-донора. Сшивка фотоактивных составляющих осуществлялась с помощью клик-реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения «азид-алкин», приводящая к образованию триазольного цикла. Изучение комплексообразующих свойств **1** и **2** по отношению к катионам двухвалентных металлов проводилось методами оптической и ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 20-73-10186-П.

Список литературы

- [1] Kumar A., Saini M., Mohan B., Kamboj M. // Microchem. J. 2022. 181. 107798
[2] Kumar N., Roopa, Bhalla V., Kumar M. // Coord. Chem. Rev. 2021. 427. 213550

Равновесная молекулярная структура 3-циано-4-аминофуросана

Бажанова З.В.¹, Лобанов Н.В.^{1,2,3}, Шипков И.Ф.¹¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Объединённый институт высоких температур РАН, Москва, Россия³МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: Lnw94@yandex.ru

Молекула 3-циано-4-аминофуросана была исследована с помощью методов квантовой химии. Полученные результаты были сопоставлены с данными рентгеноструктурного анализа (РСА) и газовой электронографии (ГЭ) для близкого по строению 3,4-дицианофуросана.

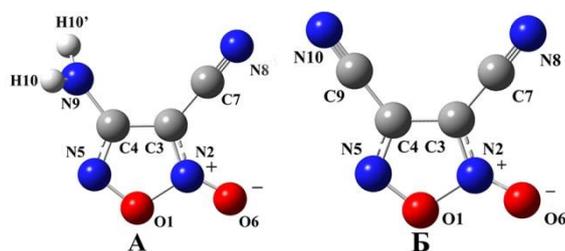


Рис. 1. Молекулы 3-циано-4-аминофуросана (А) и 3,4-дицианофуросана (Б)

Параметры рассматриваемых связей 3-циано-4-аминофуросана схожи с таковыми у 3,4-дицианофуросана. Наблюдается существенное расхождение некоторых приведенных параметров с данными, полученными различными методами (ГЭ и РСА).

Табл. 1. Сравнение длин связей 3-циано-4-аминофуросана и 3,4-дицианофуросана

	3-циано-4-аминофуросан		3,4-дицианофуросан	
	B3LYP-cc-pVTZ	MP2-cc-pVTZ	ГЭ[1]	РСА[2]
$r_e(\text{O1-N5})$, Å	1.389	1.356	1.367(5)	1.366(3)
$r_e(\text{C7-N8})$, Å	1.154	1.174	1.164(3)	1.135(3)
$r_e(\text{N2-O6})$, Å	1.205	1.214	1.199(4)	1.204(2)
$r_e(\text{C3-C7})$, Å	1.403	1.406	1.399(2)	1.418(3)

Работа выполнена при финансовой поддержке данного фонда (проект № 121031300090-2).

Список литературы

- [1] Kolesnikova I.N., Kolesnikov S.V., Lobanov N.V., Sharanov P.Yu., Larin A.A., Teslenko F.E., Fershtat L.L., Shishkov I.F. // Chemical Physics Letters. 2023. V. 829. P. 140770.
- [2] Johnson E. C., Bukowski E. J., Sausa R. C. // Organic Process Research & Development. 2019. Vol. 23. P. 1275-1279.

Фотоакватация комплекса цис-[Rh(dppz)(phen)Cl₂]Cl как потенциального фотоактивируемого противоракового агента

Малахова Ю.А.¹, Кокоренко А.А.^{1,2}

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского,
Новосибирск, Россия

²Новосибирский Государственный университет, Новосибирск, Россия
E-mail: y.malakhova@alumni.nsu.ru

Использование в противораковой терапии фотоактивируемых препаратов, механизм работы которых не зависит от образования активных форм кислорода, позволяет уменьшить повреждение здоровых тканей за счет контроля токсичности. Например, фотоактивируемые комплексы Rh(III) проявляют нуклеазную активность после облучения ультрафиолетовым и видимым светом. В данной работе были исследованы фотохимические свойства цис-[Rh(dppz)(phen)Cl₂]Cl (DPPZPHEN, Рис. 1 слева; dppz - дипиридо[3,2-а:2',3'-с]феназин, phen - 1,10-фенантролин) в водных растворах с помощью стационарного фотолиза, наносекундного лазерного флеш-фотолиза и сверхбыстрой pump-probe спектроскопии.

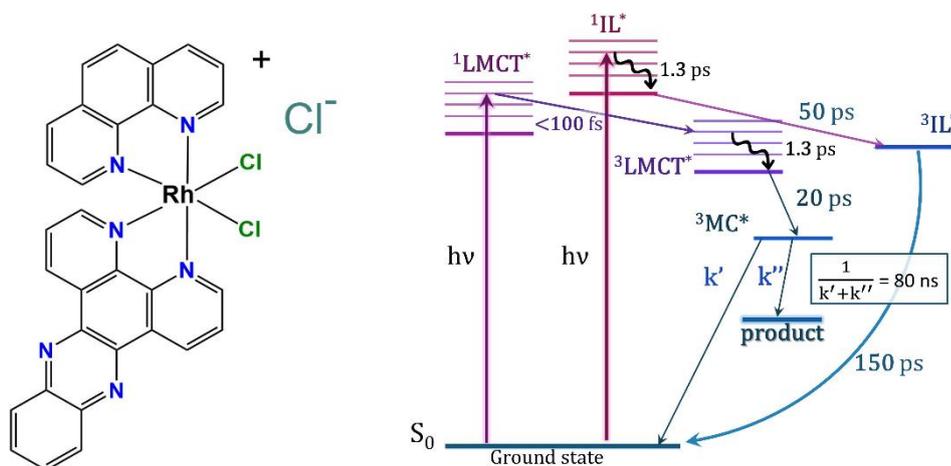


Рис. 1. Слева: структурная формула DPPZPHEN; справа: предполагаемый механизм фотолиза DPPZPHEN в водном растворе.

После облучения светом с длиной волны 308 нм DPPZPHEN подвергается фотоакватации, в результате которой происходит замещение одного хлоридного лиганда на молекулу воды и образуется [Rh(dppz)(phen)(H₂O)Cl]Cl₂. Исследование первичных фотофизических процессов показало довольно сложное поведение переходного поглощения, которое может быть описано набором из четырех экспоненциальных функций. Ранние фотофизические процессы были описаны схемой, включающей образование двух возбужденных состояний разной природы: IL-состояния на основе dppz и LMCT-состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-13-00226).

Изучение механизма фотоиндуцированной реакции [1,5]-гидридного сдвига

Мезенцев-Черкес И.В., Боченкова А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Москва, Россия

E-mail: muradellyivan@gmail.com

Развитие новых синтетических подходов в соответствии с принципами зеленой химии представляет собой одну из последних тенденций в органической химии. Особую значимость в этой сфере имеют редокс-нейтральные реакции, поскольку не требуют использования внешних реагентов, кроме катализаторов, и полностью сохраняют все атомы, присутствующие в молекуле¹. Примером такой реакции является [1,5]-гидридный сдвиг. Этот процесс можно описать как сайт-селективную активацию связи C(sp³)-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.³

В данной работе исследуется механизм образования бициклосоединений в условиях фотоиндуцированной реакции на примере фотоциклизации 2-(2-(диметиламино)бензилиден)малоновой кислоты. Используя расширенную многоконфигурационную квазивырожденную теорию возмущений второго порядка и метод самосогласованного поля в полном активном пространстве в базисе (aug)-cc-pVDZ, была проведена оптимизация геометрических параметров молекулы и найдены стационарные точки на поверхности потенциальной энергии первого электронно-возбужденного и основного состояний, а также геометрии конических пересечений состояний S₂/S₁ и состояний S₁/S₀. Рассчитанная энергия вертикального перехода S₀-S₁ в геометрии основного состояния хорошо согласуется с экспериментальным максимумом поглощения. Данный переход протекает с переносом электрона с неподелённой пары электронов атома азота на сопряжённую π-систему, при этом перенос заряда активирует связь C(sp³)-H. Таким образом, при фотовозбуждении процессы переноса заряда и атома водорода протекают ступенчато в отличие от каталитического механизма [1,5]-гидридного сдвига⁴.

Список литературы

- [1] Peng B., Maulide N. The Redox-Neutral Approach to C-H Functionalization // Chem. - A Eur. J. 2013, P. 19.
- [2] G. S. Basarab, V. Galullo, N. Degrace, S. Hauck, C. Joubran and S. S. Wesolowski. // Org. Lett., 2014, 16, 6456–6459.
- [3] Zheng, Y.; Tice, C. M.; Singh, S. B. // Bioorganic Med. Chem. Lett. 2014, P 24.
- [4] K. Mori, // Bull. Chem. Soc. Jpn., 2022, 95, 296–305.

Квантовохимическое моделирование нанотрубок большого диаметра на основе дисульфида вольфрама

Михайлов И.Е., Домнин А.В., Эварестов Р.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ilia.mixailov@gmail.com

Дисульфид вольфрама (WS_2) является уникальным материалом благодаря своей слоистой структуре, что позволяет формировать нанослои и нанотрубки. Существует множество экспериментальных работ, посвящённых синтезу и изучению свойств нанотрубок, основанных на WS_2 . Например, в работе [1] представлен метод селективного получения нанотрубок с определённым значением хирального угла. Chen. Y и др. [2] удалось измерить диаметры и получить значения индексов хиральности нанотрубок методами электронной дифракции и сканирующей электронной микроскопии.

Результаты наших квантовохимических исследований WS_2 нанотрубок демонстрируют, что электронные свойства, такие как ширина запрещённой зоны, положения границ валентной зоны и зоны проводимости могут зависеть от структурных параметров нанотрубки – хиральности, диаметра, и торсионных искажений [3]. Наши исследования позволяют определить возможность потенциального применения нанотрубок в качестве фотокатализаторов для расщепления воды с целью получения водородного топлива. Однако в большинстве теоретических работ диаметр изучаемых нанотрубок не превышает значения нескольких десятков ангстрем, тогда как диаметры экспериментальных нанотрубок достигают значений в сотни ангстрем.

В данной работе предложен метод квантовохимического моделирования нанотрубок WS_2 большого диаметра, основанный на использовании теории групп симметрии линий (line groups) для внесения минимально возможной деформации в структуру нанотрубки. Предлагаемый подход позволяет значительно уменьшить число атомов в элементарной ячейке квазиодномерной системы, что делает возможным проведение квантовохимического расчёта. В данной работе представлены результаты расчётов нанотрубок, имеющих экспериментальные диаметры (от 126.4 Å), получены значения энергий образования трубок, ширины запрещённой зоны и положения границ валентной зоны и зоны проводимости. Кроме того, исследовано влияние торсионного искажения на свойства нанотрубки.

Список литературы

- [1] An Q. et al. // Nature Materials. – 2023. – С. 1-9.
- [2] Chen Y., Deniz H., Qin L. C. // Nanoscale. – 2017. – Т. 9. – №. 21. – С. 7124-7134.
- [3] Domnin A. V., Mikhailov I. E., Evarestov R. A. // Nanomaterials. – 2023. – Т. 13. – №. 19. – С. 2699.

Анализ вариаций яда отдельных особей змей на основе рамановской спектроскопии

Можаева В.А.^{1,2}, Уткин Ю.Н.²

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

²Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А.

Овчинникова РАН, Москва, Россия

E-mail: Veramozhaev@yandex.ru

Знание вариаций составов ядов змей важно, в частности, при разработке и выборе противоядий. Многие исследования по этой теме проводятся с образцами, полученными путем объединения ядов нескольких особей; при этом существование и значимость различий в составе ядов отдельных змей подчеркивают многие авторы. Важно изучать как меж-, так и внутривидовые, в том числе внутривидовые, вариации ядов, так как и те, и другие могут влиять на эффективность противоядий. В данной работе на основе рамановской спектроскопии ядов, совмещенной с методом главных компонент (МГК), мы оценили изменчивость ядов отдельных змей вида *Vipera nikolski* (VN) из двух популяций и сравнили эти внутривидовые вариации с межвидовыми (относительно других видов – *V. renardii* (VR) и *V. berus* (VB)) (рисунок 1 (А)). Внутривидовые различия в составе ядов (рисунок 1 (Б)) оказались меньше, чем межвидовые. Мы также оценили составы ядов VN двух популяций (VNK и VNB).

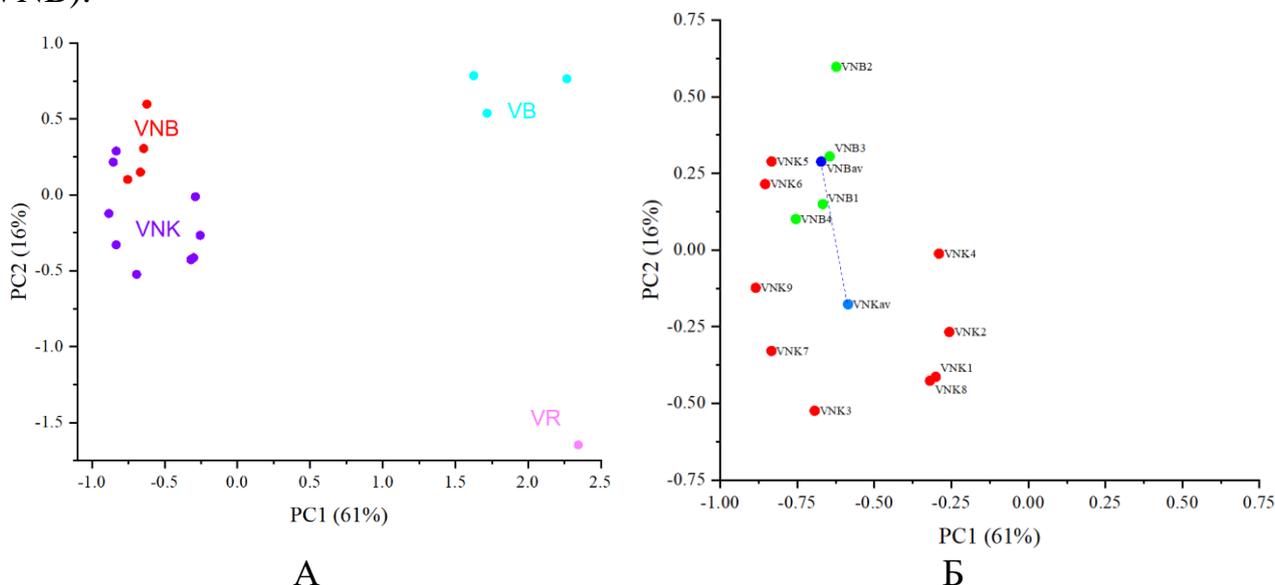


Рис. 1. (А) График МГК для всех образцов ядов; (Б) График МГК для ядов VN; красным и зеленым точкам соответствуют две разные популяции VN, а синим – средние координаты для каждой популяции

Используемый метод информативен, быстр и практически не требует подготовки образцов, используемых в крайне малых количествах, что, как мы продемонстрировали, позволяет анализировать яды отдельных змей.

Молекулярное моделирование ферментативных реакций, сопровождающихся разрывом Р-О связи в органофосфатах

Мулашкина Т.И.^{1,2}, Кулакова А.М.^{1,2}, Хренова М.Г.^{1,2,3}

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

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

³ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия

E-mail: mulashkinati@ty.msu.ru

Химические реакции, связанные с разрывом Р-О связей в эфирах фосфорной кислоты, имеют ключевое значение в биохимии: фосфорные эфиры нуклеозидов необходимы в биологических системах как составляющие ДНК, РНК и многих кофакторов и метаболитов. Кроме того, органофосфаты используют в сельском хозяйстве и промышленности в качестве пестицидов, гербицидов, пластификаторов, антипиренов и боевых отравляющих веществ.

Известно, что реакции разрыва Р-О связи могут происходить ступенчато с образованием устойчивого интермедиата, либо согласовано через переходное состояние. Кроме того, в зависимости от степени образования связи между фосфором и нуклеофилом (Р-О_{Nu}) и разрыва связи между фосфором и кислородом уходящей группы (Р-О_{LG}) связи различают диссоциативный и ассоциативный механизмы. При диссоциативном механизме разрыв Р-О_{LG} связи предшествует образованию Р-О_{Nu} связи, а при ассоциативном механизме нуклеофильная атака предшествует разрыву Р-О_{LG}.

В данной работе, на основе десятка систем белковых молекул с различными органофосфатами, в качестве критерия определения типа механизма был предложен лапласиан электронной плотности вдоль линии разрываемой связи в фермент-субстратном комплексе.

Кроме того, в данной работе был подробно изучен ассоциативный механизм реакции гидролиза четырех органофосфатов в активном центре фосфотриэстераз. Фосфотриэстеразы – это бактериальные ферменты известные своей способностью гидролизовать органофосфаты. В данной работе было проведено сравнение реакции гидролиза органофосфатов фосфотриэстеразами из двух различных бактерий: *Pseudomonas diminuta* (Pd-РТЕ) и *Sphingobium* sp. (Sb-РТЕ). Были показаны различия в механизмах реакции гидролиза органофосфатов в активных центрах двух фосфотриэстераз, которые обуславливают различную каталитическую активность данных ферментов по отношению органофосфатов с хорошими и плохими уходящими группами.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-73-20032).

Электронные и эмиссионные свойства янус-нанотрубок

Томилин О.Б.¹, Родионова Е.В.¹, Родин Е.А.^{1,2}, Князев А.В.², Мякишев А.Ю.¹,
Киселев Е.В.¹

¹Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

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

E-mail: alexey184184@gmail.com

В настоящей работе исследовались модельные (BN-C) янус-нанотрубки хиральности (n,0) n=5-7 и (n,n) n=3. Исследованные янус-нанотрубки состояли из трех циклических углеродных цепочек и трех циклических бор-нитридных цепочек состава (BN)_x. Моделирование электронной структуры проводилось в постоянном электрическом поле напряженностью E=0,0-2,1 В/Å с шагом в 0,1 В/Å. Оптимизация геометрии и расчеты энергетических характеристик модельных нанотрубок выполнялись методом в DFT/B3LYP/6-31G из пакета прикладных программ FireFly.

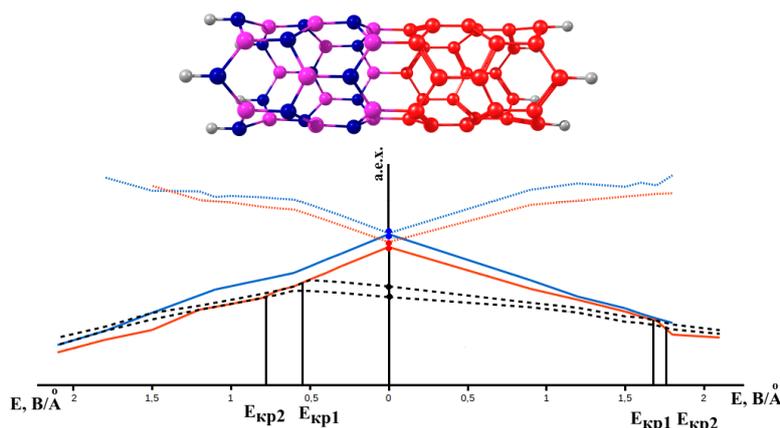


Рис. 1. Зависимость энергий граничных (пунктирные линии) и эмиссионных (цветные линии) молекулярных орбиталей янус-нанотрубки (5,0) от величины напряженности внешнего электрического поля. Величины энергетической щели ΔE между нижней вакантной и верхней занятой молекулярными орбиталями для янус-нанотрубок близки к значениям ΔE для углеродных нанотрубок.

Для янус-нанотрубок (в отличие от углеродных и бор-нитридных нанотрубок) направление вектора E влияет на величину критической напряженности поля $E_{кр2}$, при которой будет происходить эмиссия электронов. Вероятно, это связано с различной подвижностью p-электронов углеродной и BN-частей янус-нанотрубки. Лучшие эмиссионные свойства модельные янус-нанотрубки проявляют в электрическом поле, силовые линии которого направлены в сторону углеродного конца наноструктуры. Это можно объяснить тем, что p-электроны углеродной части янус-наноструктуры более подвижны, чем электроны в бор-нитридной части наноструктуры.

**Биядерный нитрозильный комплекс железа с 4-ацетамидотиофенолилом:
исследование его распада в различных растворителях и в системе с
глутатионом**

Новикова В.О.¹, Емельянова Н.С.¹, Покидова О.В.¹, Куликов А.В.¹, Конюхова
А.С.^{1,2}, Санина Н.А.^{1,2,3}

¹*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

³*Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Московского
государственного областного университета, Мытищи, Россия
E-mail: veronika@icp.ac.ru*

Нитрозильный комплекс железа с 4-ацетамидотиофенолилом (комплекс 1) относится к классу экзогенных доноров NO, перспективных для лечения социально-значимых заболеваний. Лиганд 4-ацетамидотиофенолил, входящий в состав комплекса 1, является структурным аналогом широко распространённого анальгезирующего, жаропонижающего, а также противовоспалительного лекарственного препарата – парацетамола, предназначенного для лечения боли и воспаления. Один из путей гепатотоксического действия парацетамола при превышении суточной дозы основан на истощении запасов восстановленного глутатиона (GSH), что запускает апоптоз гепатоцитов [1]. Целью настоящей работы явилось исследование распада НКЖ с 4-ацетамидотиофенолилом в различных условиях, в том числе в модельной системе с GSH.

Методом УФ-спектроскопии установлено, что растворители оказывают существенное влияние на процесс распада комплекса 1: в буферном растворе он сохраняет биядерную структуру, а в ДМСО образует моноядерные железонитрозильные продукты. Хранение комплекса 1 в ДМСО в течение нескольких часов приводит к увеличению его NO-донорной активности. GSH не замещает 4-ацетамидотиофенольные лиганды в структуре комплекса 1. Экспериментальные данные подтверждают теоретические расчёты.

Таким образом, можно сделать вывод о стабильности комплекса 1 в водных буферных растворах и в модельных системах в присутствии GSH. Следовательно, образование конъюгатов с GSH, присущее метаболитам парацетамола, не выражено для данного комплекса, при этом отсутствует гепатотоксический эффект, опосредованный снижением соотношения концентраций GSH/GSSG.

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

Список литературы

[1] Toby J. Athersuch et al. //Toxicology Research. 2014. V. 7(3). P. 347-357.

Исследование реакции триэтилалюминия с бромидом фосфора (III)

Нурисламова Р.Р., Булыкина Е.Ю., Исламов Д.Н., Тюмкина Т.В.
Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия
E-mail: RimmaNurislamova1995@yandex.ru

Ценность алюминийорганических соединений – триалкилалюминиев, также, как и галогенидов фосфора, в качестве реагентов и сокатализаторов в металлоорганическом синтезе очень высока. Впервые продукты взаимодействия $AlEt_3$ с PCl_3 были описаны Захаркиным Л.И. и Охлобыстиным О.Ю. как смесь этилхлорфосфинов [1]. Теоретическими расчетами было показано, три степени алкилирования PCl_3 характеризуются возрастанием энергетических барьеров последовательных реакций хлор-алкильного обмена между атомами алюминия и фосфора [2]. Однако, реакция $AlEt_3$ с PBr_3 ранее не описана. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование данной реакции методами квантовой химии в программе Природа 09 [3,4] на DFT уровне (PBE/3 ζ [5,6]) и мультядерной 1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР спектроскопии.

Схема лигандного обмена между $AlEt_3$ и PBr_3 включает три стадии, которые аналогичны реакции $AlEt_3$ и PCl_3 [2]. Показано, что реакции АОС с PBr_3 возможны в стандартных условиях вследствие перехода одного атома брома на атом металла с образованием термодинамически стабильных комплексов типа $[BrAlEt_2 \cdot EtPBr_2]$. Структура комплексов предложена на основании сравнительного анализа теоретических и экспериментальных данных. Проведено сопоставление результатов, полученных для двух реакций с участием обоих галогенидов фосфора с оценкой реакционной способности каждого из них в реакции с алюминийорганическими соединениями.

Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 24-23-00587.

Список литературы

- [1] Захаркин Л.И., Охлобыстин О.Ю. // Доклады Академии наук СССР 1957. Том 116, №2. С. 236-238.
- [2] Нурисламова Р.Р., Исламов Д.Н., Тюмкина Т.В. // Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2022. С. 578-580.
- [3] Laikov D.N. // Chemical Physics Letters. 1997. V. 281. P. 151-156.
- [4] Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. // Russian Chemical Bulletin. 2005. V. 54. P. 820-826.
- [5] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. // Physical Review Letters. 1996. V. 77. P. 3865-3868.
- [6] Лайков Д.Н. дис... канд. физ.-мат. наук: 02.00.17. Москва, 2000. 102 с.

Соучастие в полностью TIPS-защищённых гликозил-катионах

Панова М.В., Абронина П.И., Кононов Л.О.

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

E-mail: mariya_13-09@mail.ru

Было обнаружено, что при гликозилровании полностью TIPS-защищёнными дисахаридными гликозил-донорами наблюдается полная 1,2-*транс*-стереоселективность [1], тогда как для соответствующих моносахаридных гликозил-доноров, хотя и характерно преимущественное образование α -аномеров, но обычно в виде смеси с β -аномерами (Рис. 1).

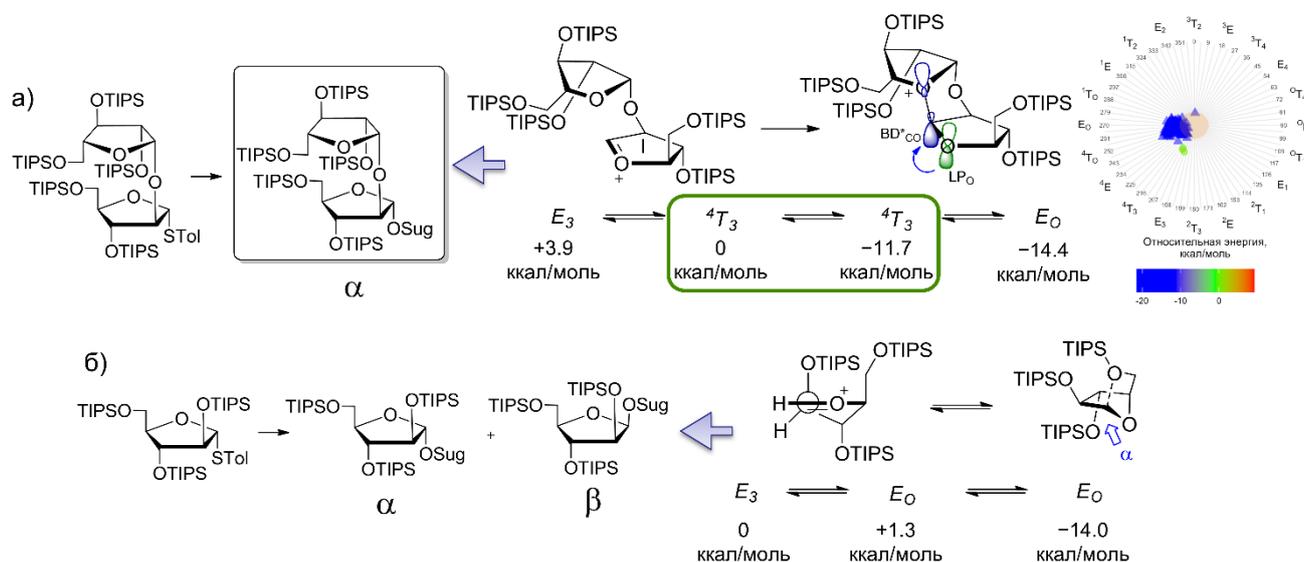


Рис. 1. Стереоселективность и её объяснение для а) дисахаридного и б) моносахаридного TIPS-замещённых гликозил-доноров.

Для объяснения такой стереоселективности были проведены конформационные поиски соответствующих гликозил-катионов с помощью полуэмпирического метода расчёта GFN2-хТВ в программе CREST. Было показано, что к исключительной 1,2-*транс* селективности дисахаридного гликозил-катиона приводит стабилизация катионного центра C1^I кислородом O4^{II} соседнего цикла. Проведённый NBO анализ (r^2 SCAN-3с, CPCM (CH₂Cl₂)) выявил важную роль стерических эффектов TIPS групп в данном взаимодействии. Аналогичное моделирование моносахаридного гликозил-катиона показало, что 5O-соучастие, приводящее к α -аномеру, хотя и сравнимо по энергии с 4(II)O-соучастием в дисахаридном гликозил-катионе, но требует существенной конформационной перестройки, являясь менее реализуемым.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (проект № 21-73-20164).

Список литературы

[1] Abronina, P. I.; Malysheva, N. N.; Stepanova, E. V.; Shvyrkina, J. S.; Zinin, A. I.; Kononov, L. O. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 2022, e202201110.

Индолиновые спиропираны с фотоуправляемой флуоресценцией в ближнем ИК-диапазоне

Пугачев А.Д.¹, Козленко А.С.¹, Ожогин И.В.¹, Макарова Н.И.¹, Ростовцева И.А.¹,
Бородкин Г.С.¹, Дмитриев В.С.¹, Сазыкина М.А.¹, Сазыкин И.С.¹, Ткачев В.В.²

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

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

E-mail: apugachev@sfnu.ru

Спиропираны – один из наиболее интересных классов органических фотохромов. Для них характерна обратимая изомеризация под действием активирующего излучения (как правило, УФ) между бесцветной спироциклической (СП) и ярко окрашенной мероцианиновой (МЦ) формами, что сопровождается крайне резким изменением свойств. Отличительной особенностью спиропиранов является резкое изменение дипольного момента молекулы и флуоресцентных свойств после фототрансформации. Как правило, максимумы длин волн поглощения и фотолюминесценции спиропиранов лежат в области 300 – 600 нм. При проведении биовизуализационных исследований в видимом диапазоне наблюдается существенный недостаток – небольшая глубина проникновения (около 100 мкм), однако в диапазоне длин волн «биологического окна» (650 – 1350 нм) она уже может достигать 1–2 см. Это стало возможным благодаря увеличению длины цепи сопряжения путем введения винил-3Н-индолиевого заместителя [1]. Структура соединений подтверждена методами ЯМР (ЦКП «Молекулярная спектроскопия ЮФУ») и РСА (ФИЦ ПХФ и МХ). Схема фотопереключения флуоресценции, а также спектры поглощения и фотолюминесценции спиропиранов приводится на рисунке 1.

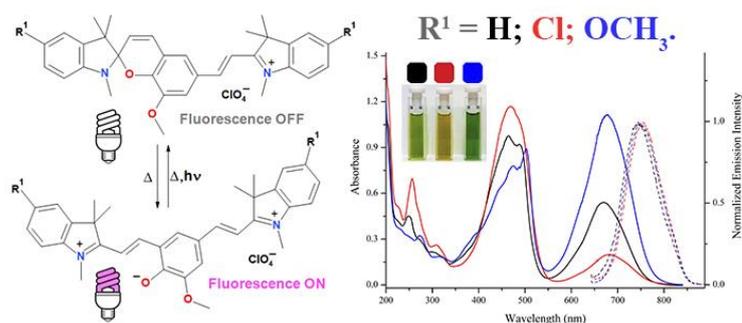


Рис. 1. Структура соединений и схема фототрансформаций (слева), а также их спектры поглощения и фотолюминесценции (справа).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00330, <https://rscf.ru/project/22-73-00330/> в Южном федеральном университете.

Список литературы

[1] Pugachev A.D. et al. // Photochemical & Photobiological Sciences. 2023. V. 22. P. 2651.

Квантово-химическое моделирование устойчивости борнитридных нанокольцев в постоянном электрическом поле

Томилин О.Б.¹, Родионова Е.В.¹, Родин Е.А.^{1,2}, Мякишев А.Ю.¹, Князев А.В.²
¹Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

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

E-mail: evg.rodin54@gmail.com

Моделировались борнитридные нанокольца (БНК) с хиральностью (n,0) n=5-7 и (n,n) n=3-4. Всеячие связи атомов в нанокольцах насыщались атомами водорода. К БНК прикладывалось постоянное однородное электрическое поле. Напряженность поля изменялась в интервале 0,0–3,3 В/Å, с шагом 0,1 В/Å. Расчеты электронного строения БНК выполнены методом DFT 6-31G/B3LYP с использованием пакета прикладных программ FireFly.

Для сравнения относительной стабильности нанокольцев была рассчитана отнесенная к одному атому энергия атомизации. Рассчитанные величины энергии атомизации для всех рассмотренных БНК положительные, т.е. энергетически более выгодно существование цилиндрических молекул, чем совокупность индивидуальных атомов.

При некотором значении напряженности поля ($E = E_{\max}$) наблюдалось разрушение цилиндрической молекулы (отрыв атома водорода). Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения E_{\max} для БНК.

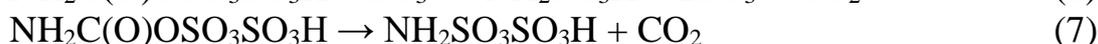
Хиральность	E_{\max} , а.е.
(5,0)	2,9
(6,0)	3,2
(7,0)	3,2
(3,3)	3,2
(4,4)	3,2

Из таблицы 1 видно, что независимо от типа хиральности разрушение происходит при одинаковых напряженностях постоянного однородного электрического поля, за исключением (5,0), что можно объяснить различием диаметра кольца.

Механизм образования сульфаминовой кислоты через изоциановую и пирсерную кислоты

Ростова Д.П., Ахтукова М.В., Тришина А.В., Яковлева А.Н.
Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия
E-mail: rostova.dariya@yandex.ru

В упрощенном виде был предложен следующий механизм превращений, приводящий к образованию сульфаминовой кислоты:



Константа скорости образования продуктов рассчитывалась через уравнение Эйринга [1]. Кинетические характеристики реакций приведены в табл. 1. Реакция (5) идет без барьера и оценивалась только ее константа равновесия.

Таблица 1. Константы скорости приведенных реакций при 25, 40, 55, 70 °С

№ реакции	Константы скорости	298K	313K	328K	343K
1	k ₁	6.11E+10	5.65E+10	5.28E+10	4.98E+10
	k ₋₁	3.95E+04	7.02E+04	1.18E+05	1.91E+05
2	k ₂	5.56E-03	2.14E-02	7.29E-02	2.23E-01
	k ₋₂	1.33E+10	1.23E+10	1.15E+10	1.08E+10
3	k ₂	4.60E+06	8.65E+06	1.54E+07	2.60E+07
	k ₋₂	2.48E-06	1.24E-05	5.32E-05	2.02E-04
4	k ₄	1.63E+10	1.59E+10	1.56E+10	1.53E+10
	k ₋₄	6.70E+09	9.62E+09	1.34E+10	1.81E+10
5	K	4.73E+04	4.13E+04	3.65E+04	3.26E+04
6	k ₆	3.29E+01	8.88E+01	2.19E+02	5.01E+02
	k ₋₆	9.83E-05	2.60E-04	6.35E-04	1.44E-03
7	k ₇	2.73E-23	1.29E-21	4.28E-20	1.04E-18
	k ₋₇	1.48E-37	2.70E-35	3.06E-33	2.29E-31

Таким образом, наиболее вероятный механизм образования сульфаминовой кислоты пролегает через путь: (1) → (4) → (6).

Список литературы

[1] Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. // Курс химической кинетики. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. Школа, 1974.

Фотокатализатор на основе сульфида кадмия и SBA-15 для фотокаталитического выделения водорода

Ситмуханова Э.А., Винокуров В.А.

Российский государственный университет им. И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: eliza.sit@mail.ru

Материалы на основе CdS представляют большой интерес из-за благоприятной ширины запрещенной зоны (2,4 эВ) и положения валентной зоны и зоны проводимости. Однако такие фотокатализаторы имеют ряд недостатков: быстрая рекомбинация фотогенерируемых электронно-дырочных пар, склонность к фотокоррозии. Известно, что нанесение CdS на пористом носителе снижает флуоресценцию и предотвращает агломерацию частиц [1].

В данной работе мы получили фотокатализаторы с различной концентрацией сульфида кадмия на поверхности мезопористого материала SBA-15. Исследовано влияние состава наночастиц CdS на структуру, спектральные и фотокаталитические свойства.

Полученные системы устойчивы и характеризуются высокой активностью в процессе фотокаталитического выделения водорода из водных растворов электролитов. Кажущаяся квантовая эффективность реакции для наиболее активного материала, состав активной фазы которого 0.2Ru20CdS, составила 10.9% (табл. 1). Катализатор показал высокую стабильность в течение 8 циклов реакции.

Таблица 1. Характеристики фотокатализаторов на основе CdS, нанесенного на SBA-15, использующихся в реакции выделения H₂ из водных растворов Na₂S/Na₂SO₃ под действием видимого света

Фотокатализатор	Средний размер частиц CdS*, нм	Содержание Ru/Cd, мас. % / мас. %	Ширина запрещенной зоны, эВ	Скорость выделения (H ₂), мкмоль ч ⁻¹ ·г ⁻¹	Кажущаяся квантовая эффективность, %
5CdS/SBA-15	–	отс./5.78	2.55	60	0.36
15CdS/SBA-15	4.5	отс./17.62	2.47	320	1.93
20CdS/SBA-15	3.1	отс./22.11	2.53	650	3.86
0.2Ru15CdS/SBA-15	–	0.17/17.33	2.42	1820	10.9
0.2Ru20CdS/SBA-15	–	0.21/21.90	2.46	1690	10.1

Таким образом, увеличение содержание CdS, как и допирование рутением, способствует увеличению скорости фотокаталитического выделения водорода.

Список литературы

[1] Stavitskaya A. V. et al. // // Chemistry–A European Journal. 2020. Т. 26. №. 57. С. 13085-13092.

Квантово-химическое исследование электронных и спектральных свойств фуллеренов $\text{Be}@C_{60}F_n$ и $\text{Li}^+@C_{60}F_n$ ($n=6, 18, 30$)

Томилин О.Б., Фомина Л.В., Скопцова Е.А.

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

E-mail: liudmilafoмина@gmail.com

В работе проводилось квантово-химическое исследование траннуленов $C_{60}F_n$ ($n=6, 18, 30$) с инкапсулированными в них ионами Li^+ или атомами Be (рис.1). Траннуленами называют производные фуллерена C_{60} , в которых адденды располагаются таким образом, чтобы обеспечить в углеродном каркасе молекулы образование специфического структурного мотива – *all-транс*-[18]аннулена. *All-транс*-[18]аннулен представляет собой сопряженный 18-членный углеродный цикл, в котором все двойные связи находятся в *транс*-конфигурации. Характерной особенностью траннуленов является способность поглощать электромагнитное излучение в видимом диапазоне и образовывать относительно устойчивые возбуждённые состояния [1]. Совокупность указанных свойств, наряду с возможностью инкапсуляции атомов и небольших молекул внутри фуллереновой сферы, открывает широкие перспективы применения траннуленов в качестве фотосенсибилизирующих материалов, антиоксидантных и лекарственных препаратов.

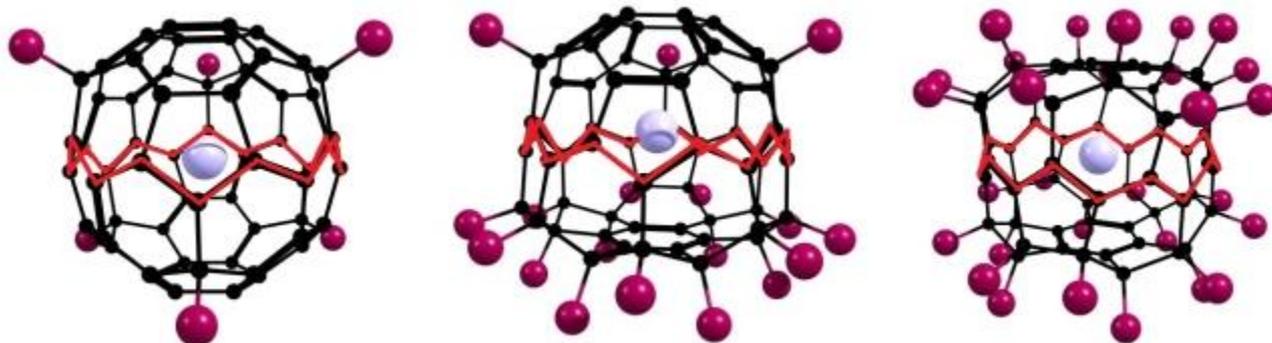


Рис.1. Пространственные структуры рассмотренных фуллеренов $M@C_{60}F_n$, $M=\text{Li}^+$, Be ; $n=6, 18, 30$ (*all-транс*-[18]аннуленовые циклы выделены красным цветом)

Расчёты методом DFT/B3LYP/6-31G* показали, что в *all-транс* - [18]аннуленовых фрагментах рассмотренных фуллеренов реализуется сопряжение с ориентацией атомной *p*-орбитали не перпендикулярно, как в случае π -электронного сопряжения, а параллельно плоскости углеродного цикла.

Вычисленные методом TDDFT электронные спектры комплексов $M@C_{60}F_n$, $M = \text{Li}^+$, Be ; $n=6, 18, 30$, содержат полосы поглощения в диапазоне длин волн 376 -780 нм. Увеличение количества аддендов (атомов фтора) и замена инкапсулированного иона Li^+ на атом Be приводят к гипсохромному сдвигу всех полос поглощения.

Список литературы

[1] Fomina L.V., Tomilin O. B. // J. Indian Chem. Soc. 2023. V. 100 (12).

Стереохимия бора в углеродгалогенном окружении

Титовец Л.А., Карасев М.О., Пушкин Д.В.

*Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королёва,
Самара, Россия*

E-mail: titovets.1997@mail.ru

В последние годы существенно возрос интерес к органическим производным бора, играющим важную роль в современном органическом синтезе, поэтому выявление основных стереохимических особенностей атомов бора в структурах, содержащих химические связи В–С и В–Hal, является актуальной задачей современной кристаллохимии. Кристаллохимический анализ 524 борсодержащих соединений, включающих 656 комплексов состава BC_nHal_m , проводился с использованием метода пересекающихся сфер и полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД).

Определение координационного числа атомов бора осуществляли с помощью метода пересекающихся сфер [1], согласно которому в изученной выборке присутствовали трех- и четырех координированные атомы бора, при этом величины n и m в комплексах BC_nHal_m могут принимать значения от 1 до 3. Значения объема ПВД атомов бора зависят от природы координированных атомов, например в ряду $BC_3F - BC_3Cl - BC_3Br - BC_3I$ величина объема ПВД атома бора принимает значения 6.6, 7.7, 8.5 и 8.7 Å³ соответственно. Безразмерный параметр второго момента инерции ПВД атомов бора в изученной выборке изменяется в диапазоне от 0.093 до 0.106 (в среднем составляет 0.099), что указывает на явно выраженный ковалентный характер связей В–С и В–Hal. Для количественной оценки нецентросимметричности окружения атомов бора в структурах кристаллов использовали величину вектора смещения атома из центра тяжести его ПВД (D_A), которая в пределах погрешности равна нулю, что свидетельствует в пользу сферически симметричного распределения градиента электронной плотности в области ядер атомов бора.

На основании стереоатомной модели строения кристаллов в структурах борорганических соединений предложены критерии существования триельных взаимодействий, которые реализуются между электронодефицитными атомами бора и атомами галогенов. Обнаружено, что триельные взаимодействия $B \cdots Hal$ встречаются в 24 структурах борорганических соединений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250, <https://rscf.ru/project/20-73-10250/>»).

Список литературы

[1] Серезкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журнал неорганической химии. 1997. Т. 42. С. 2036.

Смещение величины pK_a фотоосновного индикатора с помощью различных типов ПАВ

Устинова К.А., Ходкина А.С., Лукьянова В.А., Наумова А.О., Мельников П.В.
 Российский технологический университет МИРЭА Москва, Россия
 E-mail: khodkinaan@mail.ru

Для измерения широкого спектра аналитов требуется разработка флуоресцентных сенсоров, являющаяся развивающейся областью науки. Высоким спросом пользуется такой показатель, как pH. Чаще всего иммобилизация приводит к изменению константы кислотности, поэтому важно исследовать физико-химические основы этого процесса. Помимо изменения донорно-акцепторных свойств, при переходе молекул в возбужденное состояние значительно изменяются их кислотно-основные свойства [1]. Типичными модельными соединениями, обладающими способностью к фотопереносу протона, являются фотокислоты такие, как: 2-нафтол-(моно-, ди-, три-)замещенные натриевые соли сульфокислоты. Также представителями соединений со способностью к фотопереносу протона являются некоторые фотооснования, например, акридин. На примере модельных систем фотооснований изучено влияние ПАВ различного строения на процесс переноса протона. Определены значения pK_b и pK_b^* и количественно охарактеризованы их наблюдаемые сдвиги. Влияние типа ПАВ (АПАВ, НПАВ, КПАВ) на изменение pK_b . Спектры флуоресценции акридина в зависимости от pH представлены на рис. 1. Видно, что отношение амплитуд пиков катиона акридиния AcH^+ ($\lambda=404$ нм) и депротонированной - акридина ($\lambda=476$ нм) - форм сильно меняется при варьировании pH, и на спектрах четко выражена изофлуоресцентная точка.

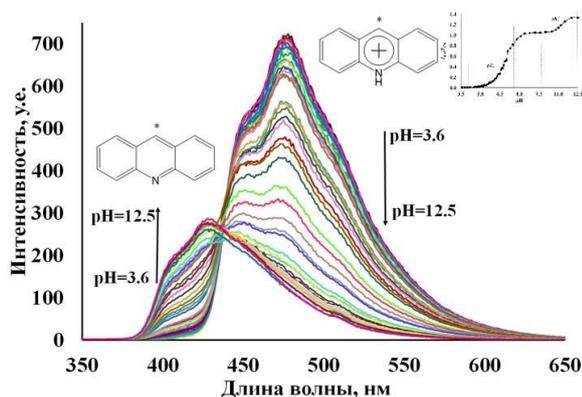


Рисунок 1. Спектры флуоресценции акридина в зависимости от pH среды

На графике наблюдаются два S-образных участка, первый из которых соответствует константе равновесия $pK_a = 5,45$, а второй - $pK_a^* = 10,7$. При добавлении АПАВ с концентрацией 1,5 ККМ величины pK_a и pK_a^* увеличиваются, соответственно, с 5,6 до 6,9 и с 9,8 до 10,7 при добавлении ДДСН. Добавление КПАВ смещает величины pK_a и pK_a^* от 5.6 до 5.3 и от 9.9 до 9.7, соответственно, в растворе с ЦТАБ. Влияние НПАВ практически отсутствует.

Список литературы

[1] Gerasimova M.A., Tomilin F.N., Malyar E.Yu., Varganov S.A. // *Dyes and Pigments*. 2020. V.173. p. 107851.

Изучение фотосенсибилизатора на основе водорастворимого октакарбокситетрапиразинопорфирина

Чуфарин А.Е., Скворцов И.А., Лазовский Д.А., Стужин П.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия E-mail: a-chufarin@bk.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – активно развивающаяся область медицины, задействуя которую, можно без хирургического вмешательства эффективно удалять злокачественные новообразования [1]. В связи с этим, существует потребность в создании и изучении новых фотосенсибилизаторов, одним из которых является азааналог фталоцианина (Pc), – тетрапиразинопорфираин (TPyzPz), т.к. обладает интенсивным поглощением и испусканием в области терапевтического окна и высоким показателем генерации синглетного кислорода (1O_2) [2].

В докладе будет представлен оптимальный путь синтеза октакарбокситетрапиразинопорфирина TPyzPzZn, его натриевой соли и их предшественника – октаэтоксикарбонилтетрапиразинопорфирина [3]; проведены (TD)DFT расчёты; исследованы спектральные особенности и изучены фотофизические свойства как в органических растворителях, так и в водно-буферных средах. Стоит отметить, что водорастворимый ОСТPyzPzZn при pH 6.5 имеет максимальную интенсивность флуоресценции, а квантовый выход генерации 1O_2 составил 0,25.

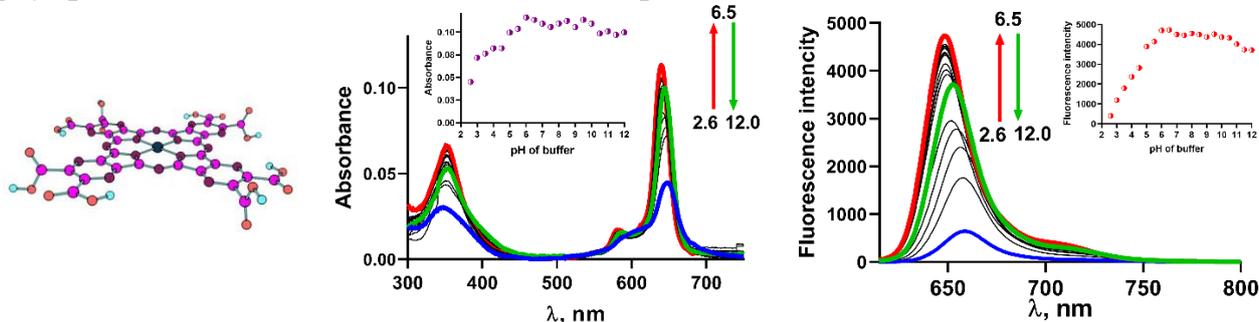


Рис.1. Структура ОСТPyzPzZn (слева), изменение ЭСП (центр) и спектров испускания (справа) в буферах с разной pH

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-43-00136)

Список литературы

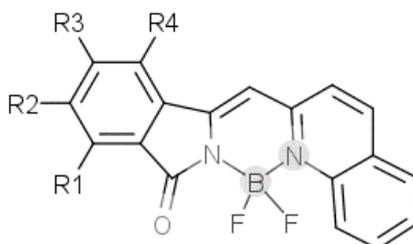
- [1] Miletin M., Zimcik P., Novakova V. // Photochemical & Photobiological Sciences. 2018. 17. P. 1749-1766.
- [2] Novakova, V., Donzello, M. P., Ercolani, C., Zimcik, P., Stuzhin, P. A. // CoordChemRev. 2018. 361. P. 1–73
- [3] Kudrevich V.S., Galpern M.G., van Lier J.E. // Synthesis. 1994. P. 779-781

Исследование влияния количества и природы галогеновых заместителей 3-(хинолин-2-илметилден)изоиндолин-1-он на его структурные, электронные и спектральные характеристики

Шатило А.Г., Усольцев С.Д.

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

Флуоресцентные хелатные комплексы бора (III) с производными дипиррина (BODIPY и подобные) пользуются широкой популярностью в научной литературе благодаря своим уникальным фотофизическим характеристикам, в частности – высоким квантовым выходам флуоресценции и коэффициентам молярной экстинкции. Новым перспективным классом высокофлуоресцентных комплексов бора (III) являются борфторидные комплексы 3-(хинолин-2-илметилден)изоиндолин-1-она. Данное семейство соединений, ввиду ряда структурных и электронных особенностей несет в себе крайне высокий потенциал применения в сенсорике и фотонике. В настоящей работе спектральными методами и методом теории функционала плотности исследован ряд галогенпроизводных борфторидных комплексов 3-(хинолин-2-илметилден)изоиндолин-1-она, различающихся количеством и природой атомов галогена в изоиндолиноновом фрагменте (рис 1.):



$R1=R2=R3=R4=H, F, Cl, Br$

$R1=R4=H, R2=R3=F, Cl, Br$

Рис. 1. Галогенпроизводные борфторидных комплексов 3-(хинолин-2-илметилден)изоиндолин-1-она

Были установлены различия в эффекте изменения состава бинарных смесей ацетонитрил и диметилсульфоксид с водой, а также количества и природы атомов галогенов на спектральные характеристики дибром-, тетрафтор-, тетрахлор- и незамещённого изоиндолинонового фрагмента. Также был исследован сольватохромизм и время жизни возбуждённого состояния этих соединений в десяти различных растворителях. В работе рассмотрены эффекты замещения на геометрические параметры комплексов, а также на их электронную структуру в основном и возбужденном состоянии.

Механизм воздействия антибактериального пептида трихогина на липидную мембрану. МД моделирование

Якуш Е.А.^{1,2}, Шелепова Е.А.^{1,2}, Медведев Н.Н.^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: elenayakush43@gmail.com

Антибактериальные пептиды вырабатываются живыми организмами и служат первой защитой от патогенов. Они непосредственно воздействуют на мембраны клеток бактерий, нарушают их проницаемость, не вызывая развития бактериальной резистентности. Известным классом таких пептидов являются пептаиболы. Многие из них являются малыми по сравнению с обычными трансмембранными антибактериальными белками, которые пронизывают липидный бислой мембраны, создавая явные каналы для проникновения воды и ионов. Некоторые молекулы пептаиболов имеют размер, не превышающий половины толщины бислоя и, оказавшись в нем, не оказывают существенного влияния на его структуру и проницаемость. Механизм антибактериальной активности таких пептаиболов остается неясным, несмотря на большое количество экспериментальных исследований. Понимание механизма воздействия этих пептидов на мембраны на молекулярном уровне может иметь важные приложения в разработке новых антимикробных стратегий.

В рамках исследования проводилось полноатомное молекулярно-динамическое моделирование антимикробного пептида trichogin GA IV (TG) с модельной липидной мембраной DOPC. Рассмотрены как одиночные молекулы TG внутри мембраны, так и агрегаты: димеры, тетрамеры, октамеры. Проведена параметризация молекулы TG с использованием квантовохимических расчетов для обеспечения точности моделирования.

Расчеты подтвердили способность молекул TG проникать в мембрану из окружающей воды и локализоваться в области голов липидов. Молекулы TG не способствуют проникновению молекул воды в мембрану в отсутствие трансмембранных кластеров. Обнаружено, что поступление воды в гидрофобную область мембраны происходит вдоль TG, образовавших трансмембранные кластеры. Кластеры из утративших спиральную структуру молекул TG оказываются более устойчивыми и обеспечивают большую проницаемость благодаря формированию дополнительных водородных связей. Не наблюдается заметного нарушения мембраны, что подтверждается отсутствием пор и просветов для перемещения молекул воды, даже в случае октомера.

Флуоресценция гидразонов пиридоксаль-5'-фосфата в твердой фазе

Яруллин Д.Н., Завалишин М.Н., Гамов Г.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: yarullin_dn@isuct.ru

Люминесцентные соединения, реагирующие на различные химические и физические раздражители, такие как изменение химического окружения, температуры, электрическое или механическое воздействие, активно исследуются в наши дни. Многие изученные люминесцентные соединения представляют собой гидразоны или основания Шиффа. Нами отмечено, что люминесценцию в твердой фазе некоторых гидразонов, производных пиридоксаль-5'-фосфата, таких как PLP-PH, PLP-PRZ, PLP-F2H, PLP-T2H (см. структурные формулы и обозначения на рис. 1), можно наблюдать невооруженным глазом (при облучении ртутной лампой $\lambda_{ex} = 365$ нм). В то же время, соединения PLP-INH и PLP-NH, не проявляют видимой люминесценции при таком облучении. В данной работе изучаются причины различных флуоресцентных свойств аналогичных гидразонов. Для этого зарегистрированы спектры флуоресценции шести гидразонов в кристаллической и аморфной фазах, исследована кинетика распада возбужденных состояний и определены квантовые выходы, проведен порошковый рентгенофазовый анализ соединений.

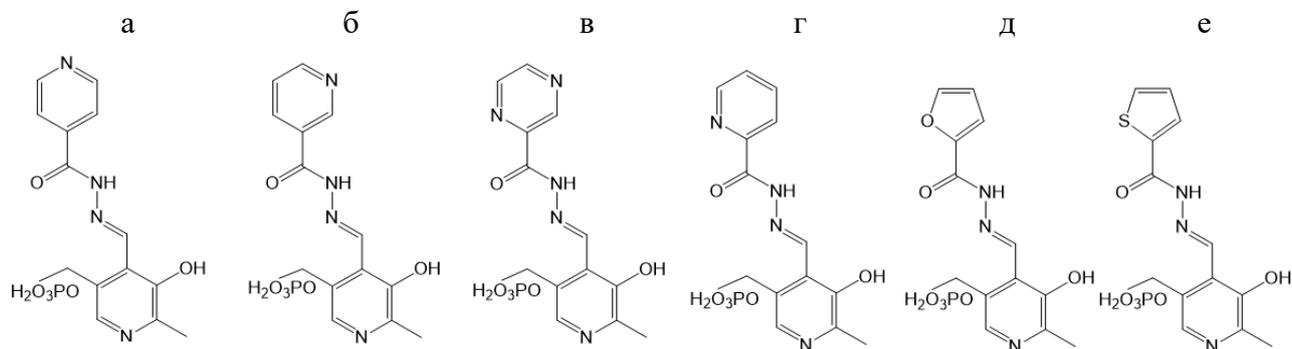


Рис. 1. Структуры изученных гидразонов, производных пиридоксаль 5'-фосфата и: а) изоникотиновой (PLP-INH); б) никотиновой (PLP-NH); в) пиразинкарбоновой (PLP-PRZ); г) пиколиновой (PLP-PH); д) 2-фуранкарбоновой (PLP-F2H); е) 2-тиофенкарбоновой (PLP-T2H) кислот

Различия флуоресцентных свойств данных соединений могут быть связаны как с различной упаковкой молекул в кристалле, так и с вариативностью конформационного состояния молекул. Вероятнее всего, именно второй фактор оказывает определяющее влияние на наличие или отсутствие люминесценции в твердой фазе.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 22-73-10009, <https://rscf.ru/project/22-73-10009>).

СЕКЦИЯ 5. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Dependence of sorption of methylene blue dye on the size of sorbent granules

*Abdullayeva L.A., Agayeva Z.R., Nabiyeva M.F., Akhmedova G.N.
Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after. M.F.Nagiyev,
Baku, Azerbaijan
E-mail: b_leyla@mail.ru*

The use of natural mineral sorbents on practice is not rational. Therefore, an important direction in the study of natural sorbents is the development of effective methods for their modification.

Heat-treated initial bentonite and its Al and Fe(III) cation-substituted forms which were exposed to thermal activation at 105°C, 200°C, 400°C, 600°C, 800°C within 6 hours have been produced. Their sorption capacity by methylene blue from solutions (concentration of methylene blue in solutions made up 0.02 mol/l) was studied in dynamic conditions. Results of experimental researches show that at 105°C and 200°C sorptive capacity of both natural and modified samples practically does not change, but by increasing the temperature up to 800°C significant reduction of sorptive capacity is observed and this value is found to be around 30% at 400°C. Performed investigations show that selection of optimum sorbent graining is of significant value in sorption processes of treating waste waters, therefore dependence of sorption of cationic dyes on sizing fractions of sorbents was investigated in dynamic experiments.

The selection of optimal granulation is important in wastewater treatment processes. Therefore, in dynamic experiments, we studied the dependence of the sorption of cationic dyes on the sieving fraction of the sorbents. For this purpose, 5 fractions of natural bentonite and its Fe (III)- forms and Al-forms subjected to thermal activation, in the granule size range of 0.1–2.5 mm. Granular aluminosilicate sorbents in an amount of 100 g were loaded into glass columns through a layer of sorbents at a speed of 5 ml/min, and a solution of methylene blue with the initial concentration was filtered until they penetrated into the solution (20 mg/l). Next, the amount of sorbents was calculated in grams per 100g of sorbent (in wt.%). It was found that the greatest sorption of cationic dyes from solutions occurs for the sieving fraction of bentonite and its modified forms $0.2 < r < 0.4$ mm, which is in good agreement with the results of kinetic experiments.

A New Procedure for Precise Estimation of NRTL Interaction Parameters from Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data.

Zolotovskiy K.A., Toikka A.M.

Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

E-mail: zolotovskiiikonstantin@gmail.com

Numerous studies [1,2] have highlighted inconsistencies in a considerable amount of published parameters and calculated LLE data due to several factors. The inaccuracies occur primarily when utilizing the 'isoactivity method'. While convergence of the mathematical solution is rapid, there is no guarantee that it is thermodynamically accurate. False solutions often arise as the isoactivity criterion only serves as a necessary, but not sufficient, condition for the existence of the Gibbs energy minimum. An example of such a solution is a trivial one in which concentrations are identical across all coexisting phases. Obviously, more robust methods are necessary to reduce these mistakes.

This research aims to present a simplified approach to determine the NRTL parameters. We applied both the Gibbs stability criteria and the minimization of experimental and calculated phase composition distances in quaternary systems. Our proposed model is not limited to heterogeneous systems and enables the computation of the chemical affinity of the reaction system with the use of collected experimental data.

References

- [1] Marcilla A., Reyes-Labarta J.A., Olaya, M.M. // *Fluid Phase Equilibria*. 2017. V. 433. P. 243-252.
- [2] Olaya M.M., Serrano M.D. // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2007. V. 52. P. 2538–2541.

Этерификация гамма-валеролактона с этанолом на гетерогенных катализаторах

Бабаев Э.М., Айхан Н.Ф., Мусазаде К.Ш.

*Институт катализа и неорганическая химия им. М.Ф. Нагиева,
Баку, Азербайджан*

E-mail: elmir.magdsadoglu @ gmail.com

Хорошо известно, что этилпентеноат - это химическое соединение, которое обладает фруктовым ароматом и используется в парфюмерии, ароматизации, в пищевой и химической промышленности. Производство этилпентеноата в промышленных условиях обычно включает в себя химическую реакцию эфирирования между соответствующей кислотой и этанолом. Новым альтернативным способом получения эфира валерианы рассматривается использование био-основанного гамма-валеролактона (GVL) в качестве сырья для реакции этерификации [1]. В производстве этилпентеноата в качестве катализатора используются сульфаты металлов, сильные кислоты, ионные жидкости, а также кислотнo-основные и гетерогенные катализаторы. Хотя классические кислотные катализаторы широко используются, такие недостатки, как их коррозионная активность, образование побочных продуктов в результате процесса, сложность удаления полученных продуктов, а также их опасность, заставляют заменять их новыми катализаторами. В связи с этим гетерогенные катализаторы, с такими преимуществами как, легкость отделения, устойчивость к высоким температурам и давлению, многократное использование, более простые условия реакции, большая поверхность взаимодействия отличают их и делают их более выгодными.

О конверсии GVL в жидкую фазу при высоких давлениях на катализаторах на основе Ni, Ru и Pt сообщается очень мало, а исследования конверсии GVL в режиме непрерывного потока весьма незначительны [1].

Таким образом, реакция этерификации GVL с этиловым спиртом до этилпентеноата на катализаторах на основе неблагородных металлов, таких как Zr-, является областью, требующей изучения в условиях непрерывного потока при атмосферном давлении, что также является экологически безопасным и выгодным с точки зрения эффективности, снижения вероятности дезактивации катализатора и его стоимости.

Так, реакция этерификации гамма-валеролактона этанолом была изучена нами на La-модифицированных цеолитных катализаторах при температуре 423-573К, в течении 1-8 часов, мольном соотношении GVL:спирт = 1:3 и определены максимальные выходы соответствующих сложных эфиров в качестве целевого продукта, а также оптимальные условия.

Список литературы

[1] Velisoju V.K., Jampaiah D., Gutta N. et al // ChemCatChem 2020, 12, p. 1341–1349.

Квантово-химический расчет реакции фотовосстановления *o*-бензохинонов в присутствии третичных аминов

Анисимова Н.Д.^{1,2}, Арсеньев М.В.^{1,2}, Баранов Е.В.¹

¹Институт металлоорганической химии РАН, Нижний Новгород, Россия

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

Email: and@iomc.ras.ru

В присутствии доноров водорода (DH₂) пространственно-экранированные *o*-хиноны подвергаются реакции фотовосстановления. Фотовосстановление дикарбонильных соединений, в присутствии аминов, проходит через образование промежуточного продукта фенолэфира (Схема 1).

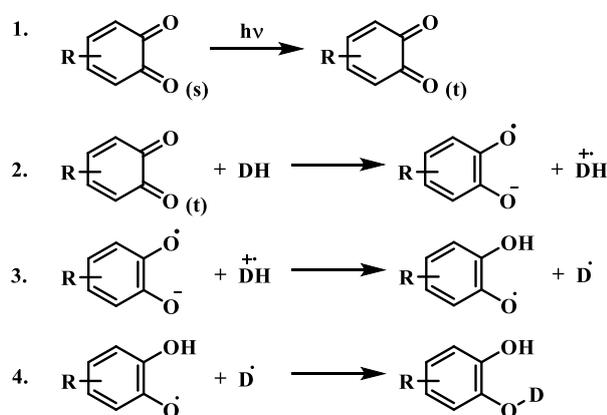


Схема 1

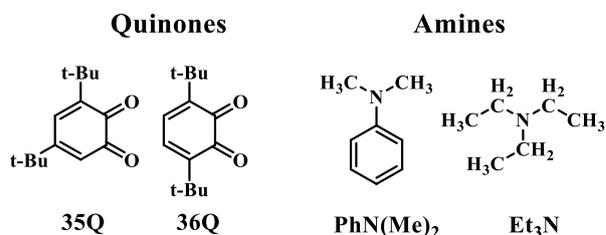


Схема 2

Исследования показывают, что путь реакции во многом зависит от природы как донора водорода, так и хинона [1].

В данной работе рассмотрены реакции взаимодействия *o*-хинонов (3,5-ди-*трет*-бутилциклогекса-3,5-диен-1,2-диол, 3,6-ди-*трет*-бутилциклогекса-3,5-диен-1,2-диол) в присутствии третичных аминов (N,N-диметиланилин, триэтиламин) (Схема 2). Геометрия соединений была оптимизирована с помощью программного пакета Gaussian09 как в газовой фазе, так и в присутствии растворителя (толуол, ацетонитрил). С помощью квантово-химических расчётов были рассчитаны энергии реакции фотовосстановления на уровне B3LYP/6-31G(d,p) и B3LYP/6-311G(2d,2p), согласно схеме 1.

Список литературы

[1] Shurygina, M.P.; Kurskii, Yu.A.; Chesnokov, S.A.; Druzhkov, N.O.; Fukin, G. K.; Abakumov G.A.; Cherkasov V.K. // International Edition. - 2006. - Vol. 55, No. 9 - p. 1585-1592

Использование добавок или пост-обработка: что эффективней для повышения электрохимической активности PEDOT:PSS

Апраксин Р.В.¹, Волков А.Ю.²

¹*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: apraksinrv@mail.ioffe.ru

Пленки поли-3,4-этилендиокситиофена:полистиролсульфоната (PEDOT:PSS) привлекают внимание исследователей благодаря уникальному сочетанию свойств и легкости нанесения из водных дисперсий. Это открывает возможности применения в различных электронных устройствах, включая солнечные батареи, светодиоды, суперконденсаторы, аккумуляторы, сенсоры.

Одной из ключевых особенностей PEDOT:PSS является возможность значительного изменения свойств полимерных пленок под влиянием различных факторов, например, за счет обработки органическими растворителями, растворами солей или кислот. Методы обработки можно разделить на две основные группы. В первом случае к водной дисперсии делается добавка, после чего дисперсия наносится на подложку, а растворитель испаряется. Во втором случае уже осажденная полимерная пленка обрабатывается раствором некоторого соединения (пост-обработка). Ранее нами было изучено влияние добавок солей различной природы на свойства пленок PEDOT:PSS [1,2]. В данной же работе сравнивалось влияние добавок и пост-обработки на электрохимические свойства пленок PEDOT:PSS в ацетонитрильном электролите. В частности, использовались добавки и пост-обработка этиленгликолем, перхлоратом лития и серной кислотой, и было показано, что такая модификация способна повысить емкость пленок PEDOT:PSS более чем в три раза. Мы связываем это улучшение с ускорением процессов массопереноса и переноса заряда внутри пленки, что было показано с помощью комбинации электрохимических и спектральных методов.

Кроме того, использование модифицированного PEDOT:PSS в сочетании с активированным углем позволило значительно увеличить емкость электродов для суперконденсаторов. Так для образца на основе PEDOT:PSS с добавкой этиленгликоля, полученные значения емкости оказались в 2.5 раза выше по сравнению с немодифицированным образцом (134 Ф/г при 1 А/г).

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-00113.

Список литературы

- [1] Apraksin R.V., Volkov A.I., Eliseeva S.N., Kondratiev V. V. // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. p. 3487–3494.
- [2] Volkov A.I., Apraksin R.V. // *Polymers.* 2023. V. 15. p. 2468

Исследование влияния органических и неорганических добавок на кинетические параметры нуклеации, роста и агрегации фосфатов кальция в модельном растворе слюны детей до 10 лет

Ахмадуллина Д.Р., Чиканова Е.С.

Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия

E-mail: dasha2879@mail.ru

На сегодняшний день кариес зубов является самым распространённым хроническим детским заболеванием. При использовании подходов химической кинетики становится возможным изучение влияния компонентов физиологического раствора на различных стадиях процесса кристаллизации фосфатов кальция из раствора слюны, что важно для изучения минерализующих свойств в норме и при патологии. В настоящем исследовании была приготовлена серия модельных растворов, имитирующих неорганический состав слюны детей в возрасте до 10 лет с пересыщениями $S = 20, 30$ по $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и добавками ионов Mg^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} (в виде хлоридов) и глюкозы. Корректировка значений pH до 7 ед. производилась 20% раствором NaOH (КОН) или HCl (к.). Параметры нуклеации определяли визуально по помутнению раствора. Скорость роста и агрегации оценивали при помощи турбидиметрического метода. Регулирование процесса зародышеобразования осуществляли путём соблюдения условий смешивания и проведением опытов в термостатируемых условиях при $T=37^\circ\text{C}$. Твёрдую фазу проанализировали методами оптической микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, СЭМ, РФА.

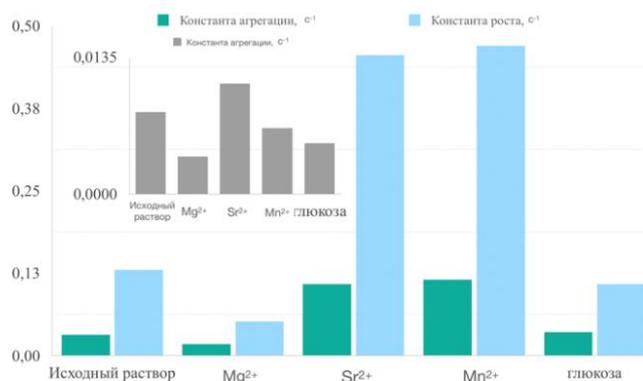


Рис 1. Сравнительные данные констант скоростей роста и агрегации, средней скорости кристаллизации модельного раствора слюны $S=20$.

Рассчитаны средние скорости кристаллизации, константы скорости роста и агрегации при графической обработке кинетических кривых (рис. 1). В результате проведённой работы установлено, что ионы Mg^{2+} и глюкоза обладают ингибирующим действием на процесс кристаллизации $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в то время как ионы Sr^{2+} , Mn^{2+} ускоряют его формирование. На основе этих данных могут быть разработаны медицинские препараты, направленные на профилактику и лечение стоматологических заболеваний.

Сравнительный анализ термодинамических характеристик органических полупроводников в аморфном и сверхстабильном стеклообразном состояниях

Балахонцев И.С., Ягофаров М.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: jsyoutub@gmail.com

Органические полупроводники находят широкое применение в производстве различных оптоэлектронных устройств. Для обеспечения гомогенности полупроводников они наносятся в аморфном состоянии на подложку с использованием осаждения из раствора или осаждения из пара. Однако такие полупроводники термодинамически нестабильны и подвержены кристаллизации, что ограничивает их срок службы. Одним из подходов к преодолению этой проблемы является применение сверхстабильных стекол. Сверхстабильными стеклами называют стекла, обладающие аномально низкой энтальпией, высокой температурой расстекловывания. Их главным отличием от стандартных полупроводников является повышенная долговечность в изотермических условиях [1]. В настоящее время сверхстабильные стекла мало изучены, и требуются систематические сравнительные исследования термодинамических и кинетических свойств “обычных” и сверхстабильных стекол для понимания механизма и условий формирования таких стекол. Для этого мы провели комплексное термохимическое исследование *N,N,N',N'*-тетрафенилбензидина (ТРВ) и 4,4'-бис(*N*-карбазолил)-1,1'-бифенила (СРВ). Осаждением из газовой фазы на холодную подложку были получены тонкие аморфные плёнки. Полученные плёнки были охарактеризованы с использованием взаимодополняющих методов: сверхбыстрой калориметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, калориметрии растворения, рентгеновской дифракции. Были измерены теплоемкости стекол и энтальпии растворения в бензоле для сравнения термодинамических свойств. Определены кинетические параметры: времена полукристаллизации [2], и измерены температуры стеклования, энтальпии релаксации.

Полученные аморфные плёнки обладали большей энтальпией релаксации по сравнению с аморфными полупроводниками. Разница в энтальпиях релаксации соответствует разнице в энтальпиях растворения. Склонность к кристаллизации осажённых из паровой фазы стекол оказалась выше, чем у охлаждённых из расплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-73-10014.

Список литературы

- [1] Singh, S., Ediger, M., de Pablo, J. // *Nature Mater.* 2013. Т. 12. С. 139-144.
- [2] Zhuravlev, E., Schmelzer, J., Wunderlich, B., Schick, C. // *Polymer.* 2011. Т. 52. С. 1983-1997.

Одностадийный синтез аморфных пористых ароматических полимеров для создания безлигандных катализаторов реакций кросс-сочетания

Бахвалова Е.С., Мавренкова Н.А., Никошвили Л.Ж.

Тверской государственной технической университет, Тверь, Россия

E-mail: bakhvalova.es@mail.ru

Сложно представить современную органическую химию без катализируемых палладием реакций кросс-сочетания, которые широко используются для получения активных фармацевтических субстанций [1]. Известно, что реакции кросс-сочетания имеют сложный механизм, особенностью которого является непрерывное взаимопревращение различных форм палладия. Агрегация, диссоциация, вымывание палладия могут способствовать снижению активности и селективности катализатора, поэтому важным аспектом является разработка новых носителей и исследование зависимости структура-свойство. В рамках данной работы был осуществлен одностадийный синтез аморфных пористых ароматических полимеров [2]. В основе синтеза полимеров лежит применение метилаля в качестве сшивающего агента, а также безводных FeCl_3 или AlCl_3 в качестве катализаторов полимеризации. Было исследовано влияние природы растворителя, типа мономеров (моноциклические, полициклические конденсированные, мономеры, содержащие гетероатомы) и их соотношения, природы и концентрации катализатора, концентрации сшивающего агента, что позволило контролировать пористость полученного полимерного материала. Дополнительно проводилось введение функциональных групп в полученные полимерные образцы путем сульфирования и нитрования. На основе синтезированных ароматических полимеров был получен ряд Pd-содержащих катализаторов (1 масс.% Pd). Тестирование полученных катализаторов проводилось в модельных реакциях кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой и Соногашира между 4-йоданизолом и фенилацетиленом. Было показано, что применение синтезированных катализаторов позволяет в мягких условиях без использования сокатализаторов достичь значений конверсии арилгалогенидов близких к 100%. Также, на примере катализаторов, синтезированных с применением полимеров на основе нафталина, была обнаружена зависимость активности катализаторов от размеров наночастиц палладия, образовавшихся в ходе предварительного восстановления катализаторов водородом. Данная зависимость проходила через максимум, соответствующий ~10 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-29-00604).

Список литературы

- [1] Vázquez-Céspedes S., Betori R.C., Cismesia M.A., et al. // OPRD. 2021. V. 25. P. 740-753.
[2] Tan L., Tan B. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3322-3356.

Исследование механизма фотодегradации хлорамфеникола с окислительными добавками под воздействием УФ-излучения

Беликов Ю.А.^{1,2}, Снытникова О.А.^{2,3}, Шевень Д.Г.⁴, Яньшолё В.В.³, Федун Р.Г.^{1,2}, Гривин В.П.¹, Поздняков И.П.^{1,2}

¹*Институт химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

³*Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, Россия*

⁴*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: y.belikov@g.nsu.ru

В настоящее время остро стоит проблема загрязнения водной среды устойчивыми органическими загрязнителями: красителями, пластификаторами, пестицидами, а также фармацевтическими препаратами, такими как хлорамфеникол. Хлорамфеникол представляет собой антибиотик широкого спектра действия, обладающий, при своей высокой эффективности, тяжелыми побочными эффектами, в связи с чем он запрещен к применению в ряде развитых стран. В России хлорамфеникол до сих пор используется под торговой маркой «Левомецетин» и выпускается в виде глазных капель, мазей наружного применения, а также таблеток. Фотохимические методы окисления с применением окислительных фотоактивных добавок могут быть использованы в разработке методов очистки сточных вод от органических загрязнителей. Однако, для эффективного применения этих методов, важно знать и фотохимию самого соединения. В данной работе с использованием квантовохимических расчетов методом DFT, стационарного и лазерного импульсного фотолиза в комбинации с ВЭЖХ-МС и анализом общего содержания органического углерода (ТОС) установлен детальный механизм прямого фотолиза антибиотика хлорамфеникола под воздействием УФ-излучения и искусственного солнечного света. Также была определена эффективность и пути фотодегradации соединения в присутствии ряда окислительных добавок.

Подобраны условия, при которых добавление различных окислительных добавок (пероксид водорода, пероксимоно- и перксодисульфат калия) значительно ускоряет деградацию целевого соединения в процессе облучения и может приводить к его полной минерализации. Полученные результаты показывают перспективность применения фотохимических методов очистки сточных вод, основанных на комбинации УФ облучения с окислительными добавками, от фармацевтических загрязнителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00097).

Определение конформационного состояния молекул производных куркумина с использованием спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера

Белов К.В.¹, Соборнова В.В.¹, Брель В.К.², Ходов И.А.¹

¹ *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

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

E-mail: kvb@isc-ras.ru

Большинство лекарственных соединений, применяемых в терапии рака, проявляют множество побочных эффектов, что на сегодняшний день не является основанием для их запрета в связи с отсутствием эффективных и безопасных альтернатив. С учетом данной проблемы, множество исследовательских групп по всему миру находятся в процессе активного поиска, создания, модификации и характеристики потенциально эффективных противораковых соединений с улучшенными свойствами. Некоторые из этих исследований фокусируются на противораковых лекарственных соединениях природного происхождения, полученных из растений, микроорганизмов и животных. Например, куркумин, выделенный из корня куркумы, оказывает воздействие на клеточный рост, инвазию, программированную клеточную смерть и другие механизмы рака. Однако эффективность куркумина ограничена из-за его ограниченной абсорбции и быстрой утилизации в организме, что делает исследования по его модификации особенно актуальными.

В рамках данного исследования проведен комплексный анализ двух производных 1,5-диарил-3-оксо-1,4-пентадиена (производных куркумина, см. Рисунок 1) и их конформационного состояния в растворе с использованием спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера и квантово-химических расчетов [1]. Выявлено, что фторированная производная 1,5-диарил-3-оксо-1,4-пентадиена обладает выдающимся конформационным состоянием с выраженным преобладанием одной из групп конформеров. В то же время для нефторированной формы молекул вероятность обнаружения различных групп конформеров сопоставима в пределах погрешности эксперимента. Полученные результаты имеют важное значение для разработки новых лекарственных форм на основе производных куркумина с улучшенными физико-химическими и фармацевтическими свойствами.

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

Список литературы

[1] Belov, K.V., Khodov I.A. et. al. // *International Journal of Molecular Sciences*. 2023. 24(23). art. no. 16707.

Получение и исследование процессов растворения сокристаллов карбамазепина с гидроксibenзойными кислотами

Бойцов Д.Е., Дрозд К.В., Манин А.Н., Перлович Г.Л.

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

E-mail: denboycov11@gmail.com

Карбамазепин является одним из наиболее популярных лекарственных веществ для лечения эпилепсии и судорог. Однако из-за низкой растворимости и непостоянной концентрации в плазме крови требуется приём карбамазепина в течение длительного времени и использование больших дневных доз препарата. В то же время продолжительное использование противэпилептических препаратов часто приводит к возникновению окислительного стресса в организме [1]. В настоящей работе для решения этой проблемы предлагается использование карбамазепина с антиоксидантами в виде единой кристаллической структуры, а именно в форме многокомпонентных кристаллов. Такие лекарственные формы могут способствовать как проявлению комбинированного действия составляющих веществ, так и приводить к улучшению физико-химических свойств карбамазепина, включая его растворимость в воде, скорость растворения, таблетуемость и стабильность.

С целью получения многокомпонентных кристаллов карбамазепина в качестве коформеров были использованы гидроксипроизводные бензойной кислоты, обладающие антиоксидантной активностью. В результате два новых гидратированных сокристалла были впервые получены и охарактеризованы с применением различных физико-химических методов анализа. Кристаллическая структура новых форм была расшифрована с применением рентгеноструктурного анализа и проведён сравнительный анализ упаковок молекул в полученных сокристаллах с известными в литературе. Установлено, что оба сокристалла образуют структуры канального типа, схожие с дигидратом карбамазепина. Сила связывания воды в гидратах и процессы десольватации детально исследованы посредством термических методов анализа, включая дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрический анализ. Растворимость сокристаллов измерена в широком диапазоне значений pH при 37°C и проанализировано влияние строения коформера и упаковки молекул в кристаллической решётке на растворимость. In vitro процессы растворения полученных сокристаллов исследованы для порошковой и таблетированной форм в различных буферных растворах. Результаты проведённых экспериментов доказывают увеличение концентрации карбамазепина для одного из полученных сокристаллов в 2.2 раза по сравнению с исходным веществом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 22-13-00031).

Список литературы

[1] Martinc B., Grabnar I., Vovk T. // *Current Neuropharmacology*. 2014. V. 12. P. 527-550.

Новый подход к расчёту температурной зависимости энтальпии испарения органических неэлектролитов

Болматенков Д.Н., Ягофаров М.И., Нотфуллин А.А., Соколов А.А., Соломонов Б.Н.
 Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
 E-mail: bolmatenkov@yandex.ru

Величины энтальпий испарения органических соединений используются как в теоретической оценке параметров межмолекулярных взаимодействий и растворимости, так и в оптимизации температурного режима паровых процессов, например, дистилляции и осаждения тонких плёнок. Вследствие выраженной температурной зависимости энтальпии испарения существует потребность в способах приведения этой величины к требуемой температуре. Среди способов эмпирической оценки температурной зависимости энтальпии испарения наибольшей распространённостью в настоящее время пользуется подход Чикоса и соавторов [1], обладающий, однако, рядом недостатков.

В настоящей работе предлагается альтернативный подход, основанный на эмпирической корреляции между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения органического неэлектролита при 298,15 К.

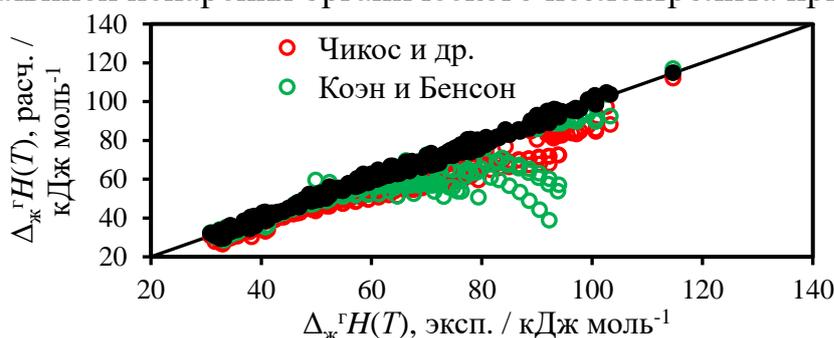


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных величин высокотемпературных энтальпий испарения алканов с предсказанными в соответствии со схемами Чикоса и соавт. [1], Коэна и Бенсона [2] и разработанным в настоящей работе подходом

Объединение эмпирически установленных корреляций со способами оценки энтальпии испарения 298,15 К [3] позволило создать подход для предсказания высокотемпературных энтальпий испарения большого числа органических неэлектролитов на основе молекулярной структуры, верифицированный более чем на 1500 экспериментальных значений и характеризующийся ошибкой менее 2 кДж моль⁻¹, что сопоставимо с экспериментальной ошибкой определения энтальпии испарения.

Список литературы

- [1] Chickos J.S. *et al.* // Structural Chemistry. 1993. V. 4. P. 271.
- [2] Cohen N., Benson S., // Alkanes and Cycloalkanes. 1992. P. 215.
- [3] Solomonov B.N, Yagofarov M.I. // Journal of Molecular Liquids. 2020. V. 319. P. 114330.

Исследование фазового равновесия сложных эфиров оксикислот в бинарных системах

Борисов И.С., Красных Е.Л., Радионова Е.Н., Ямщикова Ю.Ф.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: kinterm@samgtu.ru

В XXI веке общественность всё чаще обращает внимание на падение уровня экологического состояния окружающей среды. Значительным источником загрязнения природы является использование токсичных органических растворителей, которые широко применяются в промышленности, в частности, производстве лаков, красок и переработке полимеров. Их превышение допустимой нормы в окружающей среде приводит к негативным последствиям жизнедеятельности организмов. Одним из возможных вариантов снижения вреда окружающей среде является использование «зелёных» растворителей. В качестве таких растворителей находят применение сложные эфиры гидроксикислот (молочной, гликолевой и других кислот). Наличие дополнительной гидроксильной группы в структуре соединений вызывает интерес в применении данных веществ в качестве высокоэффективных растворителей. В данной работе была поставлена цель изучить растворимость сложных эфиров молочной и гликолевой кислот в воде. Ниже представлен график растворимости пентиллактата и пентилгликолата в воде в диапазоне температур 20-60°C.

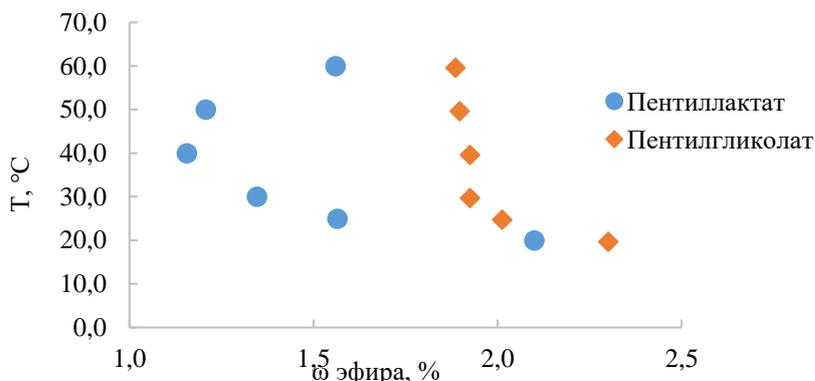


Рис. 1. Растворимость в бинарной системе эфир-вода.

На представленных графиках заметно снижение растворимости сложных эфиров с увеличением температуры. Для эфира гликолевой кислоты эта зависимость сохраняется на всем температурном интервале, когда как для эфира молочной кислоты наблюдается минимальная растворимость при 40°C, а после увеличение растворимости с повышением температуры. Такие различия по растворимости эфиров в воде, обуславливается исходной структурой оксикислот.

По данной тематике планируется дальнейшая работа, так как эти данные могут быть полезны в промышленности и медицине, где лактаты и гликолаты уже нашли себе применение.

Термодинамическая оценка условий образования PbSe селеносульфатом натрия

Будкина В.А.¹, Бельцева А.В.¹, Маскаева Л.Н.^{1,2}

¹Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия,
E-mail: vikbudkina@mail.ru

Селенид свинца PbSe, являясь прямым узкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.27 эВ, работающий в ближнем и среднем ИК-диапазонах (1-5 мкм), находит широкое применение во многих областях науки и техники, в частности в термоэлектрических, опто- и наноэлектронных устройствах. Наиболее простым и доступным методом получения тонкопленочных слоев PbSe является метод химического осаждения из водных сред, позволяющий прогнозировать ведение процесса в низкотемпературном режиме, не требующим дорогостоящего сложного оборудования. В настоящей работе проведен расчет ионных равновесий в водном растворе “Pb(CH₃COO)₂ – Na₃C₆H₅O₇ – NH₄OH – NH₄I – Na₂SeSO₃”. Определены преобладающие в растворе комплексные соединения свинца (Pb(OH)Cit²⁻) в области pH, потенциально пригодной для химического осаждения пленок PbSe (рис.1а). Путем термодинамических расчетов с учетом кристаллизационного фактора определены концентрационные граничные плоскости образования основной PbSe (верхняя) и примесной Pb(OH)₂ (нижняя) фаз в исследуемой реакционной смеси (рис. 1б).

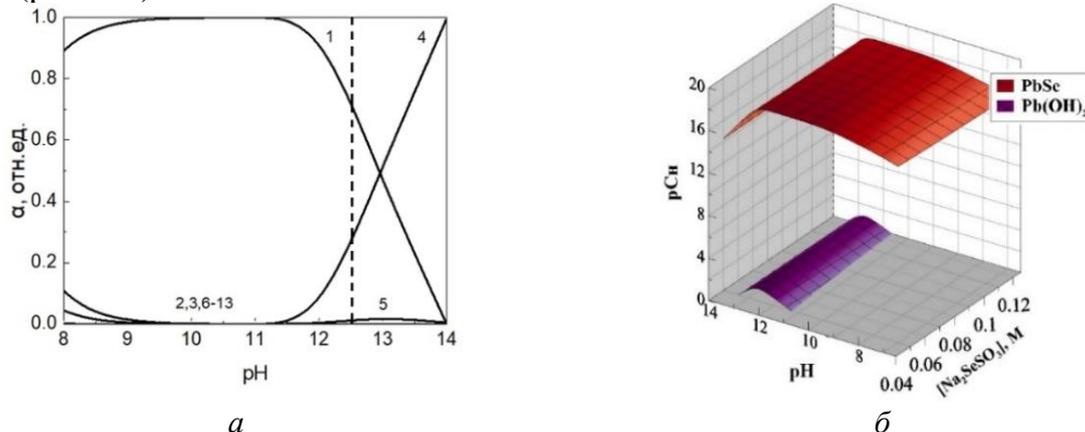


Рис. 1. Диаграммы распределения долевых концентраций свободных ионов Pb²⁺ и его комплексных форм от pH среды, где PbOHCit²⁻ (1), Pb(Cit)₂⁴⁻ (2), PbCit₃⁷⁻ (3), Pb(OH)₄²⁻ (4), Pb(OH)₃⁻ (5), PbI⁺ (6), PbI₂ (7), PbI₃⁻ (8), PbI₄²⁻ (9), PbCit⁻ (10), PbOH⁺ (11), Pb(OH)₂ (12), Pb²⁺ (13) (а) и граничные условия образования PbSe и Pb(OH)₂ в системе “Pb(CH₃COO)₂ – Na₃C₆H₅O₇ – NH₄OH – NH₄I – Na₂SeSO₃” (б). Расчеты проведены при 0.35 М Na₃C₆H₅O₇

На основе проведенных расчетов показано, что наиболее оптимальные условия образования PbSe - область pH от 11.2 до 13.4. Впервые химическим осаждением на ситалловых подложках при температуре 353К в течение 90 минут получены пленки PbSe толщиной от 200 до 400 нм.

Изучение фазового равновесия жидкость-жидкость в системе с глубоким эвтектическим растворителем для разделения гомогенной смеси спирт-сложный эфир

Володина Н.Ю., Приходько И.В., Самаров А.А.

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

E-mail: natalya-volodina-2012@mail.ru

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – это новый тип растворителей, появившийся в химической практике относительно недавно и быстро завоевавший популярность среди исследователей. Из особенностей, выгодно выделяющих глубокие эвтектические растворители среди органических растворителей и ионных жидкостей, можно выделить экологическую безопасность, низкое давление пара и низкую стоимость сырья. Эти растворители представляют собой эвтектическую смесь донора и акцептора водородной связи, образование которой существенно понижает температуру плавления по сравнению с исходными веществами. В последнее время ГЭР все чаще используют в качестве экстрагентов, однако, все еще недостаточно данных о возможности экстракции целевых соединений (например, спиртов) из промышленно значимых азеотропных систем.

Для оценки возможности разделения системы спирт-сложный эфир, в рамках данной работы было исследовано фазовое равновесие жидкость-жидкость в псевдотройных системах: глубокий эвтектический растворитель состава холин хлорид:глицерин в мольном соотношении 1:2, сложный эфир (пропилацетат, бутилацетат, пропилапропионат, бутилпропионат) и этанол при разных температурах (293,15 К и 313,15 К). Проведено исследование вязкости и плотности используемого растворителя, а также рассчитаны коэффициенты распределения и селективность для оценки эффективности разделения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект N 24-23-00054)

Кинетика выщелачивания меди с помощью микроэмульсий на основе додецилсульфата натрия

Газимзянов Р.И., Мурашова Н.М.

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

E-mail: zimgaru@gmail.com

Микроэмульсии — это термодинамически стабильные, оптически изотропные дисперсии масла и воды, содержащие капли нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активными веществами. Ранее в РХТУ им. Д.И. Менделеева был предложен метод микроэмульсионного выщелачивания — метод извлечения веществ из твёрдого сырья путём его обработки экстрагент-содержащей микроэмульсией. Метод микроэмульсионного выщелачивания может применяться для извлечения цветных металлов из рудного и вторичного (шламы, золы, пыли) сырья [1].

Основными способами переработки гальванических шламов являются использование их в изготовлении строительных материалов или выщелачивание цветных металлов с помощью растворов минеральных кислот. Для переработки гальванических шламов можно использовать метод микроэмульсионного выщелачивания. В данной работе была изучена кинетика микроэмульсионного выщелачивания меди из модельных шламов с помощью обратной микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – н-бутанол – капроновая кислота - керосин – вода. В качестве модельных шламов использовали порошок оксида меди (II) и гидроксид меди (II), полученный осаждением из водного раствора сульфата меди с помощью гидроксида натрия или гидроксида кальция. Микроэмульсия содержала экстрагент капроновую кислоту в концентрации 1,5 или 2,0 моль/л. Выщелачивание проводили в закрытой колбе при $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и соотношении массы твердой фазы (г) и объема жидкой (мл) 1:50 при механическом перемешивании со скоростью $1000\text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ и ультразвуковом воздействии мощностью 10 Вт. Медь реэкстрагировали из проб микроэмульсии трехкратным по объему количеством раствора азотной кислоты (10 мас %), затем определяли содержание меди фотометрически, по окрашиванию с купризоном. Из полученных кинетических кривых видно, что выщелачивание меди из гидроксида меди (II) идет значительно быстрее, чем из оксида меди (II); равновесные концентрации в случае гидроксида достигались за 20-30 мин, а для CuO - более чем за 5 часов. Степень извлечения меди из оксида меди (II) после 5 часов выщелачивания составила 41%. Полученные результаты могут служить основой для разработки нового метода переработки медь-содержащих гальванических шламов.

Список литературы

[1] Юртов Е.В., Мурашова Н.М. // Химическая технология. 2010. Т.11. № 8. С. 479-483.

Лиотропные мезофазы на основе новых сульфонамидных структур

Галеева А.И.¹, Селиванова Н.М.¹, Глинов К.А.², Маилов А.С.², Веремейчик Я.В.², Галяметдинов Ю.Г.¹

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия

²Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,
Калининград, Россия

E-mail: galeeva-alija@mail.ru

Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) благодаря высокой биосовместимости, низкой токсичности активно используются для создания систем доставки лекарственных средств с контролируемым высвобождением [1]. В данной работе получены ЛЖК и гель на основе биополимера хитозана (Ch), неионного и цвиттерионного сурфактантов: монододецилового эфира декаэтиленгликоля ($C_{12}EO_{10}$) и N,N- диметилдодециламинооксида ($C_{12}DMAO$) и сульфонамидных структур. Известно, что сульфонамидные структуры находятся на верхних позициях среди наиболее активных фармацевтических субстанций. Ранее было синтезировано соединение (4-((1-карбокси-2-фенилэтил)карбамоил)-6-метил-3,4-дигидро-1H-бензо[e][1,2]тиазин-2,2-диоксид-3-карбоновая кислота) (SA10) [2], структура которого установлена с помощью методов ИК-Фурье спектроскопии и ЯМР-спектроскопии высокого разрешения (1H , ^{13}C). Для полученного соединения было проведено исследование антибактериальной активности диско-диффузионным методом, а также люминесцентных свойств спектрофлуориметрическим методом. В работе показано, что для систем $C_{12}DMAO/(NaOH/SA10)$ и $C_{12}EO_{10}/(NaOH/SA10)$ возможно существование гексагональной ЛЖК-фазы (рис. 1 а, в), а $Ch/(AcOH/SA10)$ (б) является гелем.

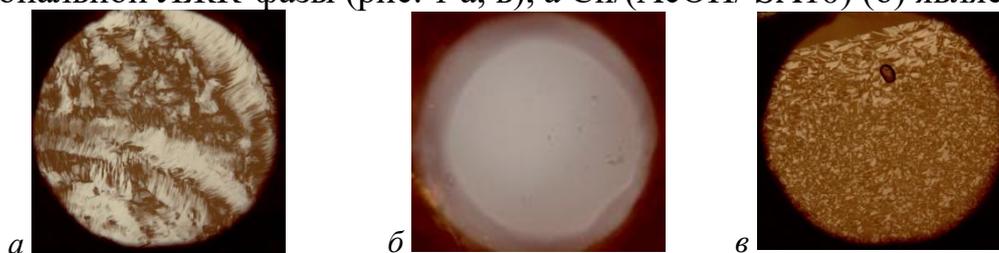


Рис. 1. Микрофотографии образцов в поляризованном свете для систем $C_{12}DMAO/(NaOH/SA10)$ (а), $Ch/(AcOH/SA10)$ (б), $C_{12}EO_{10}/(NaOH/SA10)$ (в) (x100).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых multifunctional материалов широкого спектра применения».

Список литературы

- [1] Selivanova N.M., Galeeva A.I., Galyametdinov Yu.G. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23, №21. P. 13207.
[2] Savina T. et al. // Molecules. 2023. V. 28. №8. P. 3512.

Исследование механизма образования дефектов в порошковых полупроводниковых [ZnS:Cu,O]-структурах

Гаранина В.А.

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

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

Для исследования физики поверхностных состояний [ZnS:Cu,O]-структур были сняты спектры фотолюминесценции по модуляционной методике [1] в стационарном $f=0$ (рис. 1) и динамическом $f=295$ Гц (рис. 2) режимах для образцов, синтезированных: в стандартных условиях (№1), в атмосфере с реагентом-окислителем (№2, №3).

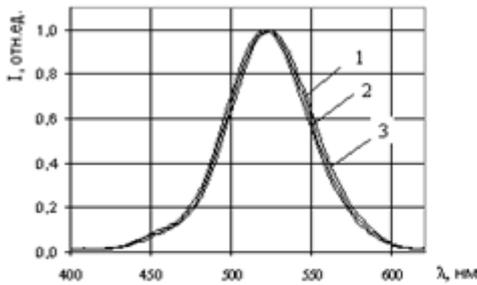


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образцов №1, №2, №3 при стационарном возбуждении

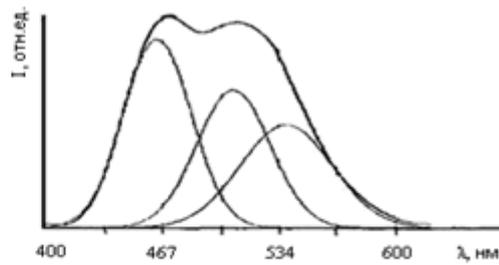
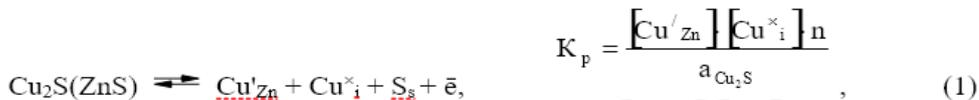


Рис. 2. Разложение спектра фотолюминесценции образца №3 при динамическом возбуждении

В формировании центров длительного послесвечения в полупроводниках принимают участие донорные и акцепторные дефекты. Излучательные переходы в полупроводнике ZnS:Cu,O происходят при: $\lambda \approx 507$ нм: $(V_s V_s)^\times - V'_{Zn}$; $\lambda \approx 539$ нм: $(V_s V_s)^\times - Cu'_{Zn}$; $\lambda \approx 452$ нм: $(V_s V_s)^\times - (Cu_{Zn}O_s)'$; $\lambda \approx 507$ нм: $V_s^\times - V'_{Zn}$; $\lambda \approx 539$ нм: $V_s^\times - Cu'_{Zn}$; $\lambda \approx 452$ нм: $V_s^\times - (Cu_{Zn}O_s)'$. При этом, увеличению длительности послесвечения способствует образование донорных дефектов $(Cu_{Zn}V_s)^\times$.



В настоящей работе показано, что в порошковых полупроводниковых [ZnS:Cu,O]-структурах механизм образования донорных дефектов $(Cu_{Zn}V_s)^\times$ с $E=0,51$ эВ проходит по уравнениям кристаллохимических реакций (1)–(3), где: n – концентрация электронов, p – концентрация дырок.

Список литературы

[1] Синельников Б.М., Каргин Н.И., Михнев Л.В. и др. // Сб. науч. тр. Сер. физ.-хим. Ставрополь : СевКавГТУ. 2000. Вып. 4. С. 9-13.

Перспективы создания фазово-переходных материалов на основе наноразмерной водной дисперсии *n*-эйкозана (*n*-C₂₀H₄₂)

Гудкова Е.Г.¹, Мрачковская Д.А.¹, Курьяков В.Н.²

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

²Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: liza.lizzzka.gudkova@mail.ru

Фазово-переходные материалы (ФПМ) используют скрытую теплоту фазовых переходов для запасаания тепловой энергии, могут выступать в качестве теплоносителей повышенной эффективности и как тепловые барьеры. Интерес к разработке таких материалов и исследованию их физико-химических свойств растет с каждым годом.

Изучение фазового поведения *n*-алканов актуально, как с фундаментальной точки зрения – как исследование фазового поведения любого вещества, так и в качестве прикладной задачи – разработки ФПМ на их основе. Важно отметить, что *n*-алканы обладают особенностями фазового поведения. У них наблюдаются, так называемые, ротаторные фазы (квазикристаллические структуры) и для *n*-алканов характерен эффект поверхностной кристаллизации [1, 2]. Задача исследования таких систем в условиях ограниченной геометрии особенно актуальна, т.к. для создания многих ФПМ *n*-алканы представлены в виде микро- и наноразмерных объектов. *n*-Алканы рассматриваются, как перспективная основа для создания ФПМ так как обладают широким интервалом температур фазовых переходов в зависимости от числа атомов углерода в молекуле, имеют достаточно высокую теплоемкость, нетоксичны, химически инертны и недороги в производстве [3].

Данная работа посвящена получению и исследованию физико-химических свойств наноразмерной водной дисперсии *n*-эйкозана (C₂₀H₄₄) с характерным размером (радиусом) частиц 100 нм. В работе описан метод получения такой устойчивой дисперсии без использования поверхностно-активных веществ (ПАВ). Для исследованного образца наноразмерной водной дисперсии *n*-алкана определены температуры фазовых переходов при нагревании и охлаждении.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 24-29-00563, <https://rscf.ru/project/24-29-00563/>

Список литературы

- [1] Sirota E., Singer D. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 101. P. 10873–10882.
- [2] Sirota E., Singer D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5809–5824.
- [3] Abdi A., Ignatowicz M., Gunasekaraa S.-N., Chiu J-NW, Martin V. // Int. J. of Heat and Mass Transfer. 2020. Vol. 161. P. 120285.

Закономерности адсорбции органических молекул с различными функциональными группами на поверхности фуллеренов C_{60} и C_{70}

Дмитриев Д.Н.^{1,3}, Попов А.С.¹, Яшкин С.Н.^{2,3}

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

²Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

³Самарский региональный центр для одарённых детей, Самара, Россия

E-mail: ddn063@gmail.com

В настоящее время широкое распространение получили сорбенты на основе аллотропных модификаций углерода (графит, алмаз, фуллерены, нанотрубки и др.). В продолжении проводимых нами исследований [1], представляло интерес систематическое изучение зависимости степени проявления специфических взаимодействий между адсорбатами и поверхностью монослоя C_n различных аллотропных модификаций углерода от радиуса кривизны этой поверхности, которая обуславливает изменения электронного характера внешней поверхности монослоя. Также представляло интерес изучение влияния кривизны поверхности углеродных адсорбентов на величины ТХА и закономерности удерживания молекул различных классов органических соединений в условиях газо-адсорбционной хроматографии в области предельно малых заполнений поверхности адсорбента (области Генри).

Хроматографические измерения проводили на хроматографах «Хроматэк-Кристалл» и «Хромос» с ПИД в изотермическом режиме, в качестве газоносителей выступали гелий и азот, соответственно. В качестве моделей монослоёв C_n выступали поверхности графитированной термической сажи (*Hypercarb С НТ*), молекулярных кристаллов фуллеренов C_{60} и C_{70} .

Для описания адсорбционного потенциала поверхностей C_n были определены дисперсионная (y^{disp}) и специфическая (I^{sp}) составляющие энергии адсорбции различных по электронному и геометрическому строению молекул органических веществ.

При сравнении ТХА на различных поверхностях C_n установлено, что адсорбционная селективность поверхности кристаллов C_n определяется двумя основными факторами: 1) электронным характером внешней поверхности монослоёв C_n ; 2) пространственными ограничениями при расположении молекул разной геометрии в состоянии адсорбционного равновесия на различных по кривизне поверхностях C_n .

Также была проанализирована структурная селективность поверхностей C_n на примере разделения позиционных изомеров в ряду каркасных производных адамантана.

Список литературы

[1] Яшкин С.Н., Дмитриев Д.Н., Яшкина Е.А., Светлов Д.А., *Изв. РАН. Сер. хим.*, 2022, Т.71, С.1878-1886.

Экстракция ионов Li, Co, Ni, Mn, Ti гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем на основе Д2ЭГФК

Еремченко А.Е.^{1,2}, Кожевникова А.В.¹, Милевский Н.А.¹, Заходяева Ю.А.¹,
Вошкин А.А.¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
РАН, Москва, Россия*

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

E-mail: artem.19042003@mail.ru

Жидкостная экстракция — очень важный процесс для разделения и выделения металлов из их смесей. Актуальной проблемой в этой области является летучесть и огнеопасность типичных органических растворителей (керосин, толуол), применяемых для экстракции. В качестве альтернативы могут выступать глубокие эвтектические растворители, которые являются экологически безопасными и негорючими смесями. Данные растворители представляют из себя смесь из двух компонентов (одним из которых является экстрагент) — донора и акцептора водородных связей, благодаря образованию которых возникает «глубокая» эвтектика и смесь получается жидкой, даже если изначальные компоненты твёрдые. Также за счёт взаимодействий экстрагента со вторым компонентом и, следовательно, изменении экстрагирующей способности, можно влиять на эффективность и селективность процесса экстракции.

В данной работе был изучен гидрофобный глубокий эвтектический растворитель на основе промышленного экстрагента Д2ЭГФК в смеси с (5R)-метил-(2S)-(2-пропил)-(1R)-циклогексанолом. Металлы для экстракции были выбраны на основе состава литий-титанатного (LTO) и литий-никель-марганец-кобальт-оксидного (NMC) аккумуляторов, поскольку из-за растущего спроса на литий-ионные аккумуляторы проблема накопления их отходов и необходимость переработки и выделения ценных металлов сейчас очень актуальна. В их состав в основном входят 5 металлов: Li, Co, Mn, Ni, Ti. В работе представлены исследования зависимости степени извлечения ионов металлов от pH, от исходной концентрации кислоты, от времени проведения экстракции, а также от объёмного соотношения органической и водной фаз.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00387, <https://rscf.ru/project/20-13-00387/>.

Кинетический анализ и термостойкость арабиногалактан-стабилизированных наночастиц серебра

Жмурова А.В., Зверева М.В.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

E-mail: anna-zhmurova@irioch.irk.ru

В рамках данной работы на основе методологического подхода, разработанного в ИрИХ СО РАН [1], был осуществлен синтез водорастворимых наночастиц серебра (три образца с процентным содержанием металла 0.5, 3.5, 16.5%), стабилизированных арабиногалактаном (АГ) – полисахаридом, получаемым водной экстракцией из древесины Лиственницы сибирской. Кинетический триплет был определен на основе данных синхронного термического анализа (Jupiter STA449F1, NETZSCH, скорость нагрева образца 10, 20, 40 °С/мин) с использованием методов Озавы-Флинна-Уолла (ОФУ), Киссинджера-Акахиры-Суноза и Старинка, наиболее подходящую кинетическую модель определяли по методике Криадо [2]. Термостойкость определяли по термограммам, записанным со скоростью нагрева 10 °С/мин (табл.1). Результаты исследования показали, что термическая деструкция всех образцов, по сравнению с данными для полисахаридной матрицы, характеризуется появлением второй стадии, связанной с испарением адсорбированной на поверхности наночастиц воды, перекрывающейся с основной стадией терморазложения, а также четвертой стадии для образца с наибольшим содержанием металла. При этом основная (третья) стадия терморазложения сдвигается в сторону меньших температур (табл.1, T_{peak}). Средняя эффективная энергия активации, определенная для каждой стадии, снижается с ростом содержания металла (табл.2).

Таблица 1. Параметры, характеризующие термостойкость образцов.

Образец	$T_{onset 2}$, К	T_{peak} , К	T_5 , К	T_{10} , К	T_{30} , К	T_{50} , К	T_{HRI} , К
АГ	513.0	583.0	361.2	547.9	575.3	583.1	379.0
АГ-Ag (0.5%)	468.0	572.5	371.3	517.3	559.4	575.8	376.5
АГ-Ag (3.5%)	421.0	569.0	363.0	509.5	551.0	572.0	372.6
АГ-Ag (16.5%)	418.0	543.0	441.1	487.7	539.2	582.8	384.2

Таблица 2. Средняя эффективная энергия активации, определенная по методу ОФУ.

Образец	I стадия		II стадия		III стадия		IV стадия	
	E_a , кДж моль ⁻¹	R^2						
АГ	76.5	0.9884	-	-	364.2	0.9912	-	-
АГ-Ag (0.5%)	58.9	0.9829	235.6	0.9913	344.1	0.9957	-	-
АГ-Ag (3.5%)	56.9	0.9980	186.5	0.9939	335.0	0.9978	-	-
АГ-Ag (16.5%)	44.0	0.9970	134.5	0.9707	175.3	0.9911	246.7	0.9864

Список литературы

- [1] Грищенко Л.А., Медведева С.А, Александрова Г.П. и др. // ЖОХ. 2006. Т. 76. № 7, С. 1159-1166.
 [2] Zhmurova A. V., Zvereva M. V. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2023. Т.148, Р. 6465-6485.

Синтез люминесцентных С-точек

Заворотко А.Э., Крупин А.С., Галяметдинов Ю.Г.
 Казанский национальный исследовательский технологический
 университет, Казань, Россия
 E-mail: zavorotco@mail.ru

Углеродные точки (С-точки) являются новым перспективным классом люминесцентных материалов, которые могут выступать в качестве альтернативы полупроводниковым квантовым точкам благодаря простоте и экономичности синтеза, низкой токсичности, а так же биологической совместимости [1,2]. Одним из наиболее часто используемых прекурсоров люминесцентных С-точек выступают фенилендиамины, при этом цвет излучения получаемых точек зависит от исходных реагентов.

В данной работе был проведен гидротермальный синтез люминесцентных С-точек на основе о-фенилендиамина, лимонной и серной кислот. Были синтезированы три вида точек: желтые, полученные из о-фенилендиамина, голубые – из о-фенилендиамина и лимонной кислоты и красные – из о-фенилендиамина и серной кислоты, имеющие максимумы люминесценции на длинах волн при 565, 443 и 622 нм соответственно (рис. 1.а).

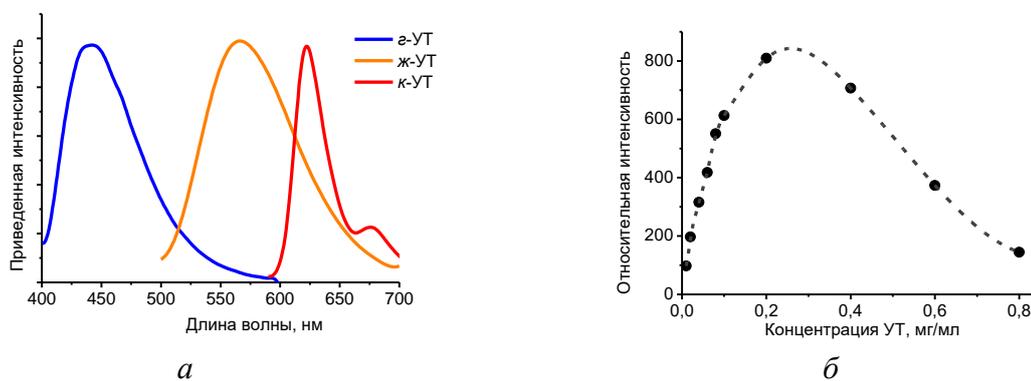


Рис. 1. а – Спектры люминесценции С-точек; б – Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции С-точек

Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции (рис. 1.б) имеет нелинейный характер, а увеличение содержания выше 0,2 мг/мл раз приводит к уменьшению люминесценции на 12 и более процентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №20-73-10091).

Список литературы

- [1] Chung Y.J., Kim J., Park C.B. // ACS nano. – 2020. – Т. 14. – №. 6. – С. 6470-6497.
 [2] Галяметдинов Ю. Г. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2022. – Т. 22. – №. 1. – С. 27-38.

Термодинамика сорбции низших алканов и углекислого газа на мезопористом сополимере на основе дивинилбензола и 4-винилбензилхлорида

Зарубин Д.М., Абарбанель Н.В., Петухов А.Н., Воротынцев А.В.,
Марков А.Н.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: dimazarubin493@gmail.com*

Низшие алканы, такие как метан, этан, пропан и бутан, являются ценными ресурсами в энергетике и промышленности. Они входят в состав природного, сланцевого, а также попутных нефтяных газов. Кроме углеводородов в состав этих газов входят кислые газы, к примеру, углекислый газ, который является нежелательной примесью. На данный момент процесс разделения легких этих смесей осуществляется низкотемпературной перегонкой с высокими энергозатратами. Альтернативой являются мембранные и адсорбционные процессы, которые требуют значительно меньших энергозатрат. В качестве перспективных адсорбентов представляют интерес пористые полимерные сорбенты с высокими показателями селективности. Целью данной работы является исследование термодинамических параметров сорбции метана, этана, пропана, бутана и углекислого газа на мезопористом сополимере на основе дивинилбензола (ДВБ) и 4-винилбензилхлорида (4-ВБХ).

Микросферы синтезировались методом суспензионной радикальной полимеризации. Для синтеза использовалась смесь мономеров ДВБ и 4-ВБХ (20:80 об.%), толуол и гексан в качестве порогенов (50:50 об.%), инициатор полимеризации – АІВN, в качестве водной фазы использовалась смесь раствора хлорида натрия (3 мас.%) и раствора поливинилового спирта (3 мас.%). Соотношение объема органической фазы к водной составляет 1:3. Процесс полимеризации проводился при перемешивании верхнеприводной мешалкой в течение 24 ч при температуре 80 °С и скорости вращения 200 об/мин.

Были получены и охарактеризованы мезопористые полимерные микросферы. Методом ВЕТ изучены удельная поверхность (34.9 м²/г) и средний диаметр мезопор (7.87 нм). С помощью обращенной газовой хроматографии (ОГХ) была изучена термодинамика сорбции метана, этана, пропана, бутана и углекислого газа в интервале температур 50 – 110 °С. Полученные данные показали перспективность использования мезопористых полимерных микросфер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSWR-2022-0008.

Сравнение термодинамических свойств бетаметазона дипропионата и метилпреднизолона ацепоната

Зими́на А.Е., Сармини Ю.А., Сологубов С.С., Маркин А.В.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: alina_zimina_05@mail.ru

Стероидные гормоны – это физиологически активные вещества, которые широко используются в современной клинической практике благодаря противовоспалительным, иммунодепрессивным и противоаллергическим свойствам. Особое внимание уделяется природным глюкокортикоидам (кортизон, гидрокортизон) и их синтетическим аналогам, которые подразделяются на нефторированные (преднизолон, метилпреднизолон) и фторированные (дексаметазон, бетаметазон), обладают высокой биологической активностью и более продолжительным периодом действия. В работе впервые изучена теплоемкость бетаметазона дипропионата (**I**) в области 6–500 К методами прецизионной калориметрии. На рис. 1 приведены зависимости $C_p = f(T)$ соединения (**I**) и изученного ранее метилпреднизолона ацепоната (**II**) в интервале 6–350 К. В области 440–460 К для (**I**) выявлено плавление; определены термодинамические характеристики фазового перехода. По полученным данным для (**I**) были определены стандартные термодинамические функции для кристаллического и жидкого состояний изученного стероида. Низкотемпературные теплоемкости (20–50 К) соединений (**I**) и (**II**) были проанализированы на основе мультифрактальной модели теплоемкости. Проведено сравнение термодинамических свойств синтетических стероидных гормонов (**I**) и (**II**); установлены некоторые зависимости их изменения от природы функциональных заместителей.

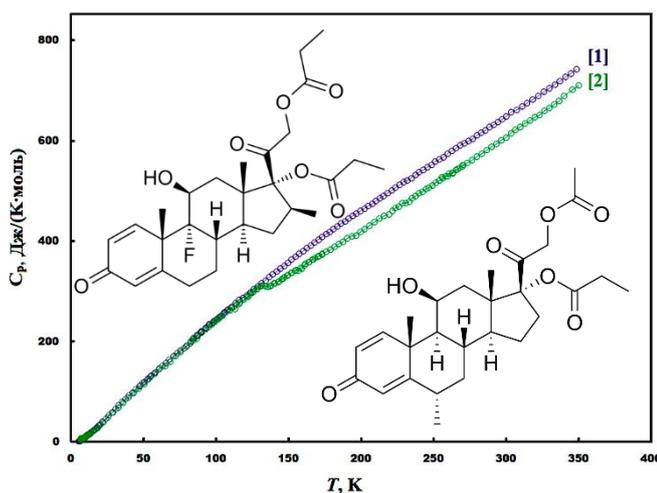


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкостей бетаметазона дипропионата (кривая 1) и метилпреднизолона ацепоната (кривая 2)

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0025) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-1369.2022.4).

**Термохимия сольватации и испарения: почему энтальпия сольватации
чрезвычайно аддитивна?**

Ибрагимова А.Р., Нагриманов Р.Н.

Казанский федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: ibragimova.aliya@yandex.ru

В области решения проблемы определения свойств термодинамических систем особое место занимают модели групповой аддитивности. Поскольку большинство органических молекул состоят из нескольких общих структурных подразделений или групп, методы группового вклада предлагают удобный путь для предсказаний свойств большого числа молекул.

В индивидуальном растворителе объём молекул и природа растворителя неизменны, а растворяемое вещество может быть разделено на групповые вклады с постоянными объёмами. В связи с этим энергии межмолекулярных взаимодействий групповых вкладов с выбранным растворителем следует ожидать близкими к константе. Энтальпия сольватации молекулы растворяемого вещества в отсутствие специфических взаимодействий может быть рассчитана с использованием групповых вкладов [1].

В настоящей работе были сопоставлены и критически проанализированы тепловые эффекты растворения *n*-алканов в гомологических рядах различных растворителей. Была установлена зависимость между энтальпией растворения *n*-алканов и величиной вклада метиленового фрагмента в энтальпию испарения при 298,15 К. Это количественное соотношение демонстрирует, что вклад метиленового фрагмента в энтальпию испарения зависит от объёма молекулы и энтальпии растворения *n*-алкана в этой среде. Полученное соотношение было использовано для предсказания энтальпий испарения различных гомологических рядов соединений и энтальпий растворения *n*-гептана в различных средах. Величина удельной относительной энтальпии образования полости для гомологической серии растворителей оказалась обратно пропорциональна характеристическому объёму молекулы по МакГовану. Произведение этих параметров является постоянной величиной для гомологической серии растворителей. Это справедливо для всего гомологического ряда растворителей за исключением первого члена ряда. Было установлено, что между величинами полученными произведением удельной относительной энтальпии образования полости на характеристический объём молекулы и величинами вкладов метиленовых групп в энтальпию испарения для гомологического ряда растворителей наблюдается линейное соотношение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00253).

Список литературы

[1] Нагриманов Р.Н., Саматов А.А., Соломонов Б.Н. // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Т. 292. № 111365.

Образование среднеэнтروпийных фаз на основе $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Иванова А.С.¹, Гусева Е.М.¹, Семкин М.А.^{1,2}, Филонова Е.А.¹¹Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия²Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: a.s.ivanova@urfu.ru

Сложные оксиды $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) - наиболее используемые материалы для создания воздушных электродов среднетемпературных твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и электролитических ячеек [1]. Недостатком La,Sr-содержащих перовскитных электродов является их деградация при длительной эксплуатации ТОТЭ. Эффективным решением проблемы деактивации LSCF-электродов предложена стратегия получения многокомпонентных оксидов, содержащих более трех замещающих катионов в концентрациях, близких к эквимолярным [2], [3].

В связи с чем перед настоящей работой была поставлена цель по определению областей стабильности фаз $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$ (LSFCMN), являющихся представителями ряда среднеэнтропийных оксидов на основе LSCF. Для достижения поставленной цели решались задачи по оценке фазовых областей на фазовой диаграмме $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3\text{--}\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3\text{--}\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3\text{--}\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_3'$ (воздух, 1100 °С) при помощи расчетов фактора толерантности Гольдшмидта t , изменения энтропии смешения ΔS_{mix} , структурного фактора стабильности δ , зарядового фактора стабильности $\Delta\chi$, и проверке расчетных областей при помощи анализа фазового состава и уточнения кристаллической структуры по данным рентгеновской и нейтронной дифракции экспериментально полученных порошковых образцов LSFCMN. Согласно рассчитанным значениям t , ΔS_{mix} , δ , $\Delta\chi$, как функции состава твёрдых растворов LSFCMN определены концентрационные интервалы (значения x , y , z), в которых наиболее вероятно образование среднеэнтропийных фаз на основе LSCF при 1100 °С на воздухе. Полученные экспериментальные данные по фазовому составу и кристаллической структуре синтезированных по золь-гель технологии и методом пиролиза образцов LSFCMN коррелируют с расчетными областями, подтверждая вывод, что стабильными являются образцы, имеющие максимальные значения ΔS_{mix} с номинальными составами допантов, близкими к эквимолярному замещению в В-позиции перовскита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-23-00083).

Список литературы

- [1] Filonova E., Pikalova E. // *Materials*. 2023. V. 16. N. 4967.
 [2] Pikalova E.Yu., Kalinina E.G., Pikalova N.S. *et al.* // *Materials*. 2022. V. 15. N. 8783.
 [3] Tarutin A.P., Filonova E.A., Ricote S. *et al.* // *Sustain. Energy Technol. Assess.* 2023. V. 57. N. 103185.

Кинетические особенности этерификации карбоновых кислот в различных условиях

Иванова Ю.Ф., Емельянов В.В., Леванова С.В.

¹*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
E-mail: vaewa.yu@yandex.ru

Сложные эфиры пентаэритрита (ПЭ) и карбоновых кислот находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Свойства, которыми обладают данные соединения, обусловлены как различием в структуре кислотного фрагмента (например, продукты на основе карбоновых кислот C₅-C₁₀ являются базовой основой синтетических смазочных материалов V группы; на основе карбоновых кислот C₁₆-C₁₈ – косметическими добавками; кислот C₂-C₄ – неподвижными фазами для газовой хроматографии), так и степенью замещенности полиола – продукты на основе моно- и диэфиров используются в качестве высокоэффективных неионогенных ПАВ.

Несмотря на очевидную востребованность этих соединений, методы их получения сопряжены с рядом нерешенных проблем: жесткие температурные режимы, большое количество побочных продуктов, длительное время контакта, значительные затраты при выделении.

Анализ литературы и проведенные нами комплексные исследования позволили сформировать подход к решению данной проблемы в виде введения в реакционную систему растворителей, позволяющих подавлять процессы смолообразования; влиять на скорость и избирательность процесса; применять различные типы катализа.

В данной работе, для подбора оптимальных условий синтеза, в качестве модельной была использована система «масляная кислота – пентаэритрит». Выбор растворителей основывался на способности их работы в широком температурном интервале и различием в их диэлектрической проницаемости. В качестве катализаторов использовали H₃PO₄ и сульфокислоты: метансульфокислоту и п-толуолсульфокислоту. Для сравнения, во всех экспериментах глубина реакции контролировалась на уровне 50% конверсии по пентаэритриту. Были определены оптимальные условия проведения синтеза: мольное соотношение спирт:карбоновая кислота = 1:8; растворитель – сульфолан (30% (мас.) на реакционную систему); катализатор – метансульфокислота (1% (мас.) на реагенты; температура 110-150 °С.

В избранных условиях проведены кинетические исследования для реакционных систем с масляной, изомасляной, валериановой, изовалериановой и пивалеовой кислотами с достижением выхода тетраэфира на уровне 96-97%. С использованием метода Рунге-Кутта получены кинетические модели. Определены константы скорости, на основании которых выстроен ряд гидrolитической стабильности тетраэфиров. Адекватность кинетической модели оценивалась по критерию Пирсона.

Определение термохимических параметров фазовых переходов некоторых лекарственных препаратов методом сверхбыстрой калориметрии

Италмасов А.Р., Нагриманов Р.Н.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: italmasov_almaz@mail.ru

Сульфаниламиды используются для лечения чувствительных к этому классу соединений бактериальных инфекций. Для улучшения качества адресной доставки лекарственные препараты получают в аморфном состоянии, которое характеризуется лучшей растворимостью по сравнению с кристаллической формой. Выбор метода получения аморфной формы определяется термохимическими параметрами фазовых переходов вещества. Эти данные также могут быть использованы для расчета материально-теплового баланса, оценки летучести компонентов и безопасности производств.

Существующие литературные данные по термохимии фазовых переходов сульфаниламидов часто не согласуются между собой. Поэтому актуальной задачей становится получение надежных данных по термохимическим параметрам фазовых переходов и термической стабильности сульфаниламидов. В настоящей работе для определения температурных зависимостей давления насыщенного пара и удельной теплоемкости вещества, энтальпии сублимации и плавления для ряда сульфаниламидов были использованы методы калориметрии растворения, дифференциальной сканирующей и сверхбыстрой калориметрии.[1]

В настоящей работе были получены новые данные по энтальпии плавления ряда сульфаниламидов, впервые измерены давления насыщенного пара и энтальпии сублимации сульфапиридина, сульфаметазина, сульфалена и сульфамеразина, которые могут быть полезны для определения оптимальных условий приготовления аморфных лекарственных препаратов методами закалки и испарения растворителя.

Работа выполнена при поддержке программы РНФ № 22-73-00253.

Список литературы

[1] Ahrenberg M., Brinckmann M., Schmelzer J.W.P., Beck M., Schmidt C., Kebler O., Kragl U., Verevkin S.P., Schick C.// Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – 16. - 2971-2980.

Синтез треугольных нанопластинок серебра и их иммобилизация на поверхность трековых мембран

Кабарухин В.К.¹, Фадейкина И.Н.^{1,2}, Андреев Е.В.²

¹Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

²Объединённый институт ядерных исследований, Дубна, Россия

E-mail: svkaba3@yandex.ru

Сенсоры на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света являются перспективным решением вопроса увеличения предела обнаружения веществ. Наночастицы серебра (НЧС) несферической формы проявляют наибольший эффект ГКР света за счёт локализации заряда на углах и появления продольного плазмонного резонанса [1, 2]. Синтез НЧС проводили восстановлением AgNO_3 с помощью NaBH_4 в присутствии $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, поливинилпирролидона ($M = 45 \text{ kDa}$) и H_2O_2 в водной среде при 55°C . ζ -потенциал НЧС составил $-30,2 \text{ мВ}$. Частицы осаждались на трековых мембранах (ТМ) из полиэтилентерефталата, модифицированных полиэтиленимином. Эффект ГКР света измеряли на 785 нм . В качестве тестового вещества использовали 4-аминотиофенол (4-АТФ).

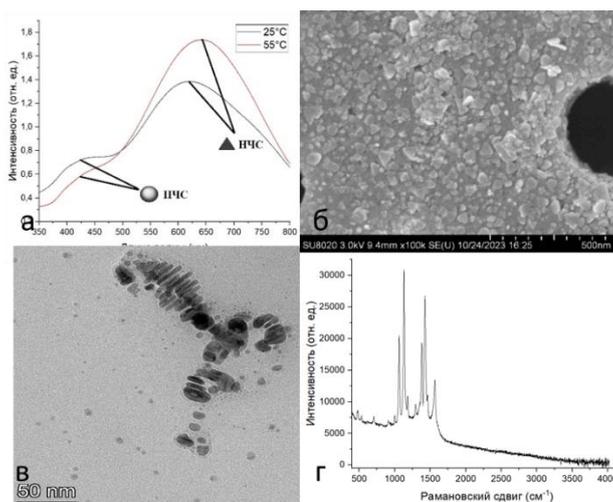


Рис. 1. а – спектр поглощения раствора НЧС; б – РЭМ микрофотография НЧС на поверхности ТМ; в – ПЭМ микрофотография НЧС; г – спектр комбинационного рассеяния света 4-АТФ на ТМ+НЧС.

На микрофотографиях, полученных методами РЭМ и ПЭМ, можно отметить образование НЧС с плоской треугольной формой, собирающихся в характерные стопки. Такая форма НЧС позволила провести идентификацию 4-АТФ в концентрации 10^{-5} М . При дальнейшей оптимизации параметров синтеза и иммобилизации предполагается увеличение предела обнаружения веществ.

Список литературы

- [1] Lalegani Z., Ebrahimi S. // Colloids and Surface A Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. Vol. 595.
- [2] Thabaiti S. et al. // International Journal of Electrochemical Science. 2013. Vol. 8. P. 204–218.

Абляционный синтез гидрозолей металлов и полупроводников

Катаев В.С., Федотов М.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия

E-mail: kat.vld22@gmail.com

Перспективным физическим методом получения наноразмерных структур является лазерная абляция металлических и полупроводниковых прекурсоров в жидких средах. Преимуществами данного метода является возможность получения особо чистых наноразмерных веществ с различной морфологией и последующим синтезом нанокластеров и агломератов. Получаемые коллоидные наночастицы имеют уникальные физико-химические свойства за счет большой площади поверхности, оказывающей непосредственное влияние на каталитические свойства и реакционную способность. Наночастицы имеют широкие возможности использования в биомедицинских приложениях, электронике и сельском хозяйстве [1].

Для реализации метода лазерной абляции была использована экспериментальная установка, схема которой представлена на рисунке 1 [2]. Основными элементами установки являются твердотельный импульсный лазер Nd:YAG с длиной волны излучения 1064 нм в качестве источника излучения и оптическая система, позволяющая фокусировать и направлять лазерный пучок.

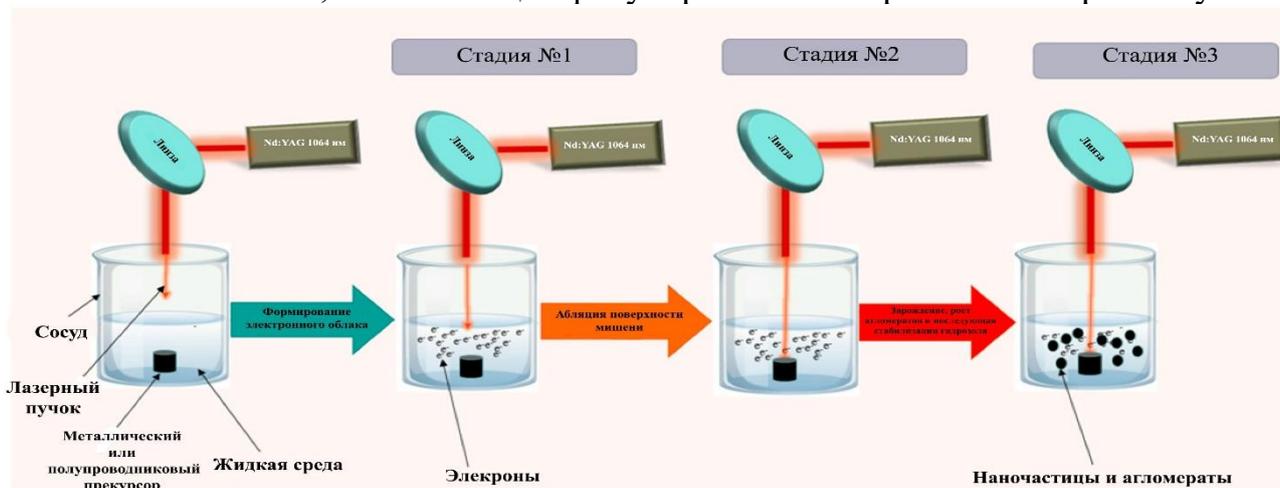


Рис. 1. Схема процесса лазерной абляции прекурсоров в водной среде [2]

В результате проведенных исследований гидрозолей, было установлено, что в зависимости от химического состава и дисперсионной среды возможно образование как кристаллических, так и аморфных полидисперсных стабильных наночастиц кубической и сферической формы.

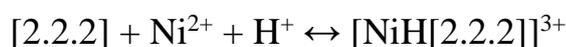
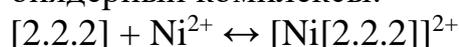
Список литературы

- [1] Khan I., Saeed K., Khan I., *Arabian Journal of Chemistry* (2019). V.12, Issue 7, p. 908-931.
[2] Nyabadza, A.; Vazquez, M.; Brabazon, D. *Liquid. Encyclopedia* (2023).

Потенциометрическое исследование устойчивости комплексов никеля(II) с криптандом[2.2.2] в смесях вода-ДМСО

Католикова А.С., Погодина Е.И., Исаева В.А., Куранова Н.Н.
 Ивановский государственный химико-технологический университет,
 Иваново, Россия
 E-mail: katolikova17@mail.ru

Криптант[2.2.2] — объёмный полициклический лиганд, узловые атомы азота которого соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных атома кислорода (N(CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂)₃N). Криптант[2.2.2] образует с ионом Ni²⁺ моноядерный, протонированный и биядерный комплексы:



Константы образования криптатов никеля(II) определены методом потенциометрического титрования при T=298 К и μ → 0 в диапазоне составов водно-органического растворителя 0.0÷0.6. мол.д. ДМСО. При обработке результатов эксперимента учитывали протекание реакций протонирования криптанда[2.2.2], константы равновесия которых взяты из работы [1]. 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 использованием литературных данных о растворимости хлорида никеля(II) в смесях вода-ДМСО [2] и значений ΔG° переноса хлорид-иона из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель [3] рассчитаны значения энергии Гиббса переноса иона никеля из воды водно-диметилсульфоксидные смеси. Оценка вкладов пересольватации реагентов в изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования показала, что усиление сольватации иона никеля(II) в водно-диметилсульфоксидных смесях, способствует снижению устойчивости его моноядерного комплекса с криптандом[2.2.2].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00526, <https://rscf.ru/project/23-23-00526/>

Список литературы

- [1] Исаева В.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А. // Журн. физич. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 687.
 [2] Горбунов А. О., Цырульников Н. А., и др. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86. № 4. С. 581.
 [3] Marcus Y. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 9. P. 3880.

Структурные особенности и свойства галогензамещенных фталоцианинов металлов, имеющих неплоское строение

Клямер Д.Д., Сухих А.С.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

E-mail: klyamer@niic.nsc.ru

Для комплексов фталоцианинов металлов (МРс) характерно многообразие молекулярных структур ввиду особенностей строения молекулы МРс. Введение различных центральных металлов-комплексообразователей, а также изменение типа, положения и числа заместителей во фталоцианиновом макроцикле позволяет широко варьировать физико-химические свойства комплексов [1]. Так, галогензамещенные фталоцианины металлов ($MPCl_n$, $Hal = F, Cl$; $x = 4, 8, 16$) являются перспективными материалами для создания транзисторов, активных слоев сенсорных устройств [2]. Большинство молекул МРс имеют плоское строение, но если металл-комплексообразователь может координировать заместители в аксиальном положении ($M = V, Sn, Al$ и т. д.), то молекула принимает неплоское строение (рис. 1), структура и свойства таких комплексов изучена в гораздо меньшей степени.

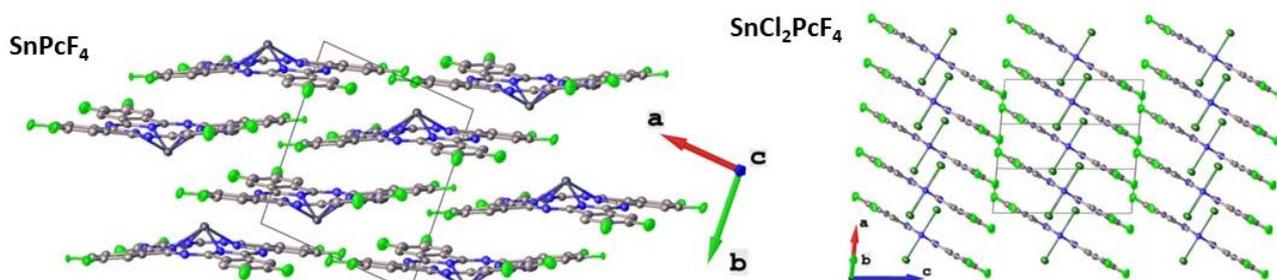


Рис. 1. Упаковка молекул $SnPcF_4$ и $SnCl_2PcF_4$.

Данная работа посвящена систематическому исследованию влияния молекулярного строения галогензамещенных фталоцианинов металлов, имеющих неплоское строение, на структурные особенности комплексов и их пленок, а также исследованию сенсорных свойств слоев $MPCl_n$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-73-00145).

Список литературы

- [1] Gounden D., Nombona N., van Zyl W.E. // Coordination Chemistry Reviews. 2020. V. 420. N. 213359.
 [2] Klyamer D., Bonegardt D., Basova T. // Chemosensors. 2021. V. 9. N. 133.

**Взаимодействие цитохрома с компонентами биосовместимых
транспортных систем вода/АОТ/изопропилмиририлат**

Константинова М.А., Саутина Н.В., Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

E-mail: mariakonst01@mail.ru

Самоорганизующиеся транспортные системы, такие как микроэмульсии и жидкие кристаллы, способны осуществлять эффективную доставку белков и пептидов. В качестве модельного белка для этих целей в данной работе был использован небольшой белок - цитохром С [1]. Молекула цитохрома свернута в компактную глобулу, при этом гидрофильные группы расположены снаружи, а гидрофобные – внутри глобулярной структуры.

Получены системы бис-2(этилгексил) сульфосукцинат натрия (АОТ)/вода/изопропилмиририлат, в зависимости от концентрации компонентов образующие 2 D гексагональную жидкокристаллическую структуру, а также структуру обратных микроэмульсий с размером капель 8,7 нм [2]. Методом УФ спектроскопии определена максимальная концентрация белка при солюбилизации. Выявлено, что введение цитохрома не влияет на средний размер мицелл в микроэмульсии и не разрушает жидкокристаллическую структуру.

Коллоидно-химические методы исследования, такие как смачивание, являются прямыми методами, определяющими наличие взаимодействия между молекулами на границе раздела фаз [2,3]. Для исследования взаимодействия между цитохромом и АОТ мы воспользовались методом смачивания модельной поверхности политетрафторэтилена, которую предварительно модифицировали путем выдерживания в течении суток в водном растворе цитохрома с концентрацией, соответствующей введенной в микроэмульсию. После высушивания модифицированную поверхность смачивали растворами АОТ в изопропилмиририлате и водным раствором АОТ. Показано, что только в случае водного раствора АОТ значения краевого угла смачивания модифицированной и исходной подложки отличаются. Это свидетельствует об электростатическом взаимодействии именно полярных групп ПАВ и цитохрома, т.е. имеет место гидрофильное взаимодействие, приводящее к адсорбции АОТ на молекулах белка.

Список литературы

- [1] Kaur M. et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2021. Т. 23. №. 1. С. 320-328.
- [2]. Саутина Н.В., Ситдикова К.И., Галяметдинов Ю.Г. // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 4. С. 424 – 428.
- [3]. Саутина Н.В. А.Т. Губайдуллин, Ю.Г. Галяметдинов // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 11. С. 1482 – 1488.

Новые антибактериальные агенты – доноры NO: синтез, строение и свойства биядерных нитрозильных комплексов железа с дифтортиолилами

Конюхова А.С.¹, Санина Н.А.^{1,2}

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

²ФИЦ проблем химической физики медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: askonyukhova@gmail.com

Биядерные нитрозильные комплексы железа (НКЖ) с лигандами ряда тиофенолила – доноры монооксида азота, обладают широким спектром фармакологической активности [1,2] и, в связи с этим, представляют практический интерес для медицины.

В настоящей работе впервые синтезировано два новых биядерных НКЖ состава $[\text{Fe}_2\text{R}_2(\text{NO})_4]$, где R = 2,4-дифтортиофенил (комплекс **1**) и 3,4-дифтортиофенил (комплекс **2**) с выходами 79% и 62%, соответственно. Изучены их строение и свойства в твердой фазе (методами РСА, элементного анализа, ЭПР, ИК- и Мессбауэровской спектроскопии) и в растворах (NO дононирование), а также биологическая активность.

Спектрофотометрическим методом с помощью реакции Грисса установлено, что максимальные количества генерированного NO для **1** и **2** близки и составляют 4.0 и 2.5 мкМ, соответственно, при исходной концентрации комплексов 0.6×10^{-5} моль/л. Анализ результатов антибактериальной активности показал зависимость значений минимальной подавляющей и минимальной блокирующей рост бактериальных культур концентраций комплексов от положения атомов фтора в тиофенильном лиганде: оба комплекса ингибировали образование бактериальной биопленки *M. luteus*, при этом, **2** разрушал сформированные биопленки *M. luteus* эффективнее, чем комплекс **1** и используемые в клинике антибиотики канамицин и ампициллин. При концентрациях, оказывающих антибактериальное действие, комплекс **2** проявил очень низкую цитотоксичность на клетках млекопитающих (линия Vero).

Таким образом, по результатам исследований *in vitro* комплекс **2** оказался перспективным антибактериальным агентом, действующим на принципах, отличных от механизмов действия существующих антибиотиков. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание № FFSG-2024-0012).

Список литературы

- [1] Алдошин С.М., Санина Н.А. // *Фундаментальные науки – медицине: Биофизические медицинские технологии*. 2015.
[2] Sanina, N.A., Konyukhova, A.S., Korchagin, D.V. et al. *Russ. J. Inorg. Chem.* (2023).

Термическая эволюция структуры $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ от низко- до высокотемпературной фазы через промежуточную несоразмерно-модулированную β' -фазу

Копылова Ю.О.^{1,2,3}, Волков С.Н.^{1,2}, Банару А.М.¹, Кржижановская М.Г.^{2,3}, Юхно В.А.², Бубнова Р.С.²

¹Кольский научный центр, Апатиты, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

E-mail: yuliua.kopylova@gmail.com

Ранее нашей группой методом высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии и рамановской спектроскопии была изучена последовательность полиморфных переходов первого рода γ - \leftrightarrow β' - (при 784 К) \leftrightarrow α -фаз (при 860 К) и охарактеризовано термическое расширение соединения $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$. В настоящей работе внимание уделено детальному изучению промежуточной β' -фазы $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ методом рентгеновской дифракции на монокристалле. β' - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ успешно описывается несоразмерно-модулированной моделью (пр. группа $P2_1/c(\alpha\beta\gamma)00(\alpha-\beta\gamma)00$; векторы модуляции $q_1 = 0.141a^* + 0.381b^* + 0.112c^*$, $q_2 = -0.141a^* - 0.381b^* + 0.112c^*$); данную фазу также можно описать аппроксимированной 56-кратной сверхячейкой, однако уточнение такой структуры оказалось крайне неустойчивым. Позиционные модуляции и модуляции параметров теплового смещения для всех независимых атомов элементарной ячейки β' -фазы уточнены в анизотропном приближении с использованием гармонических функций; для позиции «мостиковых» атомов кислорода также были уточнены модуляции заселенности. Кристаллические структуры были решены с помощью программы SUPERFLIP [2] и уточнены с использованием программного комплекса JANA2020 [3]. На основе данных о структурной сложности определена разница в конфигурационной энтропии полиморфных модификаций $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$, на основании чего сделаны выводы о вкладе в наблюдаемые тепловые эффекты статистического и динамического разупорядочения кристаллических структур.

Авторы приносят благодарность ресурсному центру «Рентгенодифракционных методов исследований» СПбГУ за возможность проведения инструментальных экспериментов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-73-10078).

Список литературы

- [1] Yukhno V., Volkov S., Bubnova R., Povolotskiy A., Ugol'kov V. // J Solid State Sci. 2021. V. 121. P. 106726.
 [2] Palatinus L., Chapuis G. // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 786-790
 [3] Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. P. 345-352.

Константы устойчивости комплексов никеля(II) с гидразоном L-тирозина и пиридоксаль-5'-фосфата в водном растворе

Крайнева О.Д., Граждан К.В.

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

E-mail: o.kraineva17@mail.ru

Важную роль в живых организмах играют координационные равновесия. 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 B₆, 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 HClO₄. В качестве титранта использовался раствор гидразона, частично или полностью нейтрализованный NaOH. Измерения проводились при ионной силе близкой к нулю, температуре 25.0 ± 0.1 °С в интервале рН от 3 до 13. Работоспособность электродов проверялась по буферным растворам.

В системе в рассматриваемом диапазоне рН возможны следующие равновесия: $H^+ + L^{3-} \rightleftharpoons HL^{2-}$, $2H^+ + L^{3-} \rightleftharpoons H_2L^-$, $3H^+ + L^{3-} \rightleftharpoons H_3L$, $Ni^{2+} + L^{3-} \rightleftharpoons NiL^-$, $Ni^{2+} + HL^{2-} \rightleftharpoons NiHL$, $Ni^{2+} + H_2L^- \rightleftharpoons NiH_2L^+$, $Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons NiOH^+ + H^+$ (где L – депротонированный по трем ступеням гидразон). Полученные логарифмы констант устойчивости комплексов: $lg\beta_{NiL} = 9,44$; $lg\beta_{NiHL} = 5,95$; $lg\beta_{NiH_2L} = 3,97$. 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 рН, 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/>).

**Экспериментальное определение вязкостей систем:
ОКМ-2 – бутанол-1, РЕТА – бутанол-1, DMEG– бутанол-1**

Крайнов И.О.¹, Полуштайцев Ю.В.²

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

²*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН*

Нижний Новгород, Россия

E-mail: kraynoff.i@yandex.ru

Фотополимеризация применяется для нанесения покрытий, фотолитографии, 3D-прототипирования и 4D-биопечати, в тканевой инженерии, изготовлении микрожидкостных устройств. Для этого используются жидкие композиции, в которых под действием света жидкий мономер преобразуется в твердый полимер. Исследование процессов, происходящих в таких системах очень важно как с практической, так и с теоретической точки зрения. Использование неполимеризующихся добавок в составе композиции позволяет получать различные виды материалов: от пористых полимеров до сред с градиентными свойствами.

В математическую модель, используемую для описания кинетики фотополимеризации композиций с неполимеризующимися добавками и диффузионных процессов, происходящих в системе в ходе полимеризации, в качестве параметров входят коэффициенты взаимной диффузии и самодиффузии компонентов. В модели фактически используются эмпирические коэффициенты, усредненные для целой группы веществ. При этом для упрощения принято, что реакция происходит в изотермических условиях.

В связи с этим целью данной работы являлось определение значений вязкости конкретных систем, а также их зависимости от температуры и состава фотополимерной композиции. Были исследованы композиции на основе олигоэфир(мет)акрилатов - ОКМ-2, РЕТА, DMEG - с различным содержанием бутанола-1 (от 0 до 20 массовых долей) в диапазоне температур от 15 °С до 40 °С. Было установлено уменьшение значения вязкости с увеличением температуры и увеличением концентрации бутанола-1, что согласуется с теоретическими представлениями. Полученные значения будут использованы для развития диффузионной модели. Кроме того, зависимость вязкости от температуры и состава дает возможность описать неизотермическое протекание полимеризации.

Термодинамическое описание систем жидкокристаллические фенилбензоаты – растворители

Краснопёров А.И., Пестов С.М.

Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия

E-mail: krasnopyorov13@bk.ru

Фенилбензоаты (ФБ) являются классическим материалом для оптоэлектроники. Для расширения области практического использования необходима информация о межмолекулярном взаимодействии компонентов: в смесях, а также в системах жидкий кристалл (ЖК) - мезоген (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 табл. 1 представлены результаты для Н-70 ($\Delta_{пл}H^\circ = 35,0$ кДж/моль) и Н-93 ($\Delta_{пл}H^\circ = 28,5$ кДж/моль) в виде зависимости $-\ln x_1 = b + a/T$, $a = \Delta_p H/R$, где x_1 – мольная доля ЖК в насыщенном растворе при температуре T [К], R – газовая постоянная, $\Delta_p H$ – энтальпия растворения.

Таблица 1. Результаты измерений.

ЖК	Растворитель	a	b	$\Delta_p H^\circ$, кДж/моль
Н-70	пропанол-2	-5967,80	14,3220	$49,6 \pm 0,4$
Н-70	пропанол-1	-7954,40	21,2040	$66,2 \pm 1,3$
Н-70	ацетонитрил	-10531,00	30,1320	$87,6 \pm 1,5$
Н-93	пропанол-2	-11216,00	31,0420	$93,2 \pm 1,6$
Н-93	толуол	-1564,30	2,8439	$13,0 \pm 0,4$
Н-93	ацетон	-5104,20	13,2470	$42,5 \pm 0,9$
Н-93	ацетонитрил	-4560,90	9,3838	$37,9 \pm 1,2$
Н-93	циклогексан	-4184,70	9,1059	$34,8 \pm 1,2$

Поскольку в большинстве систем $\Delta_p H > \Delta_{пл}H^\circ$, в них наблюдаются положительные отклонения от модели идеального раствора. Проведены расчёты политерм растворимости ЖК (1) с использованием параметров растворимости Гильдебранда (δ_1) и Хансена (δ_{d1} , δ_{p1} , δ_{h1}), уравнения ЮНИФАК. Выразим парциальную избыточную энергию Гиббса ЖК компонента (G_1^E):

$$-RT \cdot \ln x_1 = \Delta_{пл}H^\circ_1 \cdot (1 - T/T_{пл,1}^\circ) + G_1^E; G_1^E = V_1 \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2,$$

где $\Delta_{пл}H^\circ_1$, $T_{пл,1}^\circ$, V_1 – энтальпия, температура плавления, мольный объём чистого ЖК, ϕ_2 – объёмная доля растворителя. δ_1 и V_1 определены по схемам групповых вкладов.

Максимум растворимости ЖК при 298 К соответствует растворителям с близким значением δ_1 и радиусом R_a

$$R_a^2 = 4 \cdot (\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2$$

Взаимодействие серо- и селеносодержащих аминокислот с сульфитом и сульфинатами

Кузовлев Н.А., Молодцов П.А., Макаров С.В.

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

E-mail: cuzowlev.n@yandex.ru

Серо- и селеносодержащие аминокислоты играют важную роль в жизнедеятельности человека. Неорганические соединения серы и селена, в частности, сульфит и селенит, используются в качестве пищевых или кормовых добавок, которые способны взаимодействовать с другими компонентами пищи. Показано, что сульфиты реагируют с дисульфидами с образованием тиолов и S-сульфонатов ($RS-SO_3^-$) [1]. Такая модификация белков оказывает значительное влияние на их свойства [2]. Следует отметить, однако, что кинетика реакций S-S и особенно Se-Se-аминокислот с сульфитом и соединениями, способными генерировать сульфит и другие реакционноспособные сероокислородные соединения, в частности, сульфоксилат SO_2H^- , изучена недостаточно.

В настоящей работе с использованием спектрофотометрического метода изучена реакция цистина и селеноцистина с серосодержащими восстановителями – сульфитом, гидроксиметансульфинатом натрия (ГМС, $HOCH_2SO_2Na$) и диоксидом тиомочевины (ДОТМ, $(NH_2)_2CSO_2$) в водных растворах различной кислотности. Показано, что, кроме конечных продуктов восстановления цистина и селеноцистина – цистеина и селеноцистеина, в ходе реакции в аэробных условиях образуются S-сульфоцистеин и Se-сульфоселеноцистеин. Установлено, что в случае ГМС и ДОТМ в реакции с аминокислотами участвует реакционноспособный продукт распада гидроксиметансульфината и диоксида тиомочевины – сульфоксилат. Определены кинетические и активационные параметры реакций цистина и селеноцистина с указанными восстановителями и предложен их механизм. Выявлены условия (рН, температура и соотношение реагентов), обеспечивающие максимальный выход цистеина и селеноцистеина.

Список литературы

- [1] Gonzalez J.M., Damodaran D. // J. Agric. Food Chem. 1990. V. 38. P. 149-153.
[2] Kananen A., Savolainen J., Mäkinen J., Perttilä U., Myllykoski L., Pihlanto-Leppälä A. // Int. Dairy J. 2000. V. 10. P. 691-697.

Получение комплексов карбоксифталоцианинов и кватернизированных порфиринов

Кулёв В.А., Печникова Н.Л., Агеева Т.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
Email: slava.kulev@mail.ru

Металлокомплексы фталоцианинов являются перспективными соединениями для создания новых материалов, обладающих хорошей каталитической активностью. Самым простым и дешёвым способом получения фталоцианинатов является мочевиный метод. Среди недостатков такого метода можно выделить низкие выходы и высокие температуры синтеза. В случае использования тримеллитового или пиромеллитового ангидридов мочевиным методом удаётся получить тетра- и октакарбоксифталоцианинаты. Однако для их растворения требуется использование ионогенных растворителей, что сужает область применения данных соединений. Для улучшения растворимости карбоксифталоцианинатов в качестве добавки можно использовать кватернизированные порфирины, являющиеся псевдо ионными жидкостями.

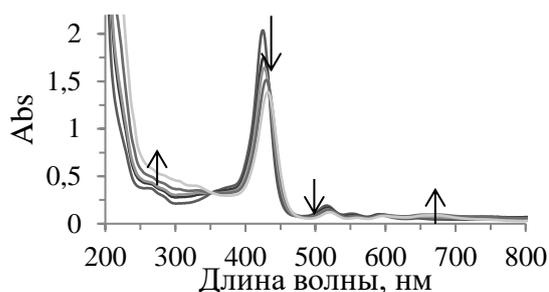


Рис. 1. Изменение ЭСП в процессе образования комплекса $[T_4(C_6H_{13}Py)P] [Br]_4 - CoPc(COOH)_4$

Варьированием заместителя при пиридинном азоте макрогетероцикла можно достичь требуемой растворимости в необходимой среде. Благодаря такой модификации порфирины приобретают четыре ионных центра, что позволит использовать их для улучшения растворимости карбоксифталоцианинатов за счет образования комплекса порфирин-фталоцианин. В результате исследования были получены комплексы на основе кватернизированных порфиринов и карбоксифталоцианинатов кобальта. На примере 5,10,15,20-тетра-кис-(1-гексилпиридиний-4-ил)порфирина тетрабромиды ($[T_4(C_6H_{13}Py)P] [Br]_4$) и тетракарбоксифталоцианинаты кобальта ($CoPc(COOH)_4$) было обнаружено, что помимо ионных взаимодействий наблюдается образование комплекса с переносом заряда, о чём свидетельствует смещение полос поглощения в длинноволновую область (рис. 1) и полное тушение флуоресценции обоих соединений. Образование комплексов порфирин-фталоцианин доказано методами электронной-, ИК-спектроскопии, спектрофлуориметрии. Возможность образования донорно-акцепторных комплексов также подтверждена методами квантово-химического моделирования.

Работа выполнена в рамках Государственного задания, тема № FZZW-2023-0009.

Самосборка в растворах амфифильных гребнеобразных сополимеров с ориентационно-подвижными боковыми группами

Ларин Д.Е.¹, Шульдяков Г.А.², Буглаков А.И.¹

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

²Московский физико-технический институт, Москва, Россия
E-mail: larin@polly.phys.msu.ru

Амфифильные гребнеобразные сополимеры обладают способностью образовывать мицеллы различных форм, а также крупные агрегаты с внутренней микроструктурой [1]. Разработана теоретическая модель, описывающая самосборку в растворах амфифильных макромолекул с остовом из сольвофильных Р звеньев и ориентационно-подвижными сольвофобными боковыми Н группами. Построены диаграммы состояния раствора (рис. 1А) без учета (тонкие линии) и с учетом (толстые линии) вклада ориентационной энтропии боковых групп в свободную энергию раствора при различных молекулярных параметрах. Вычислена энергия ориентационно-индуцированного притяжения (ОИП) [2] для случая взаимодействия двух плоских бислоевых мицелл. Показано, что силы ОИП играют решающую роль в формировании крупных агрегатов. Полученные теоретические результаты находятся в согласии с данными компьютерного моделирования (рис. 1Б) и эксперимента [1].

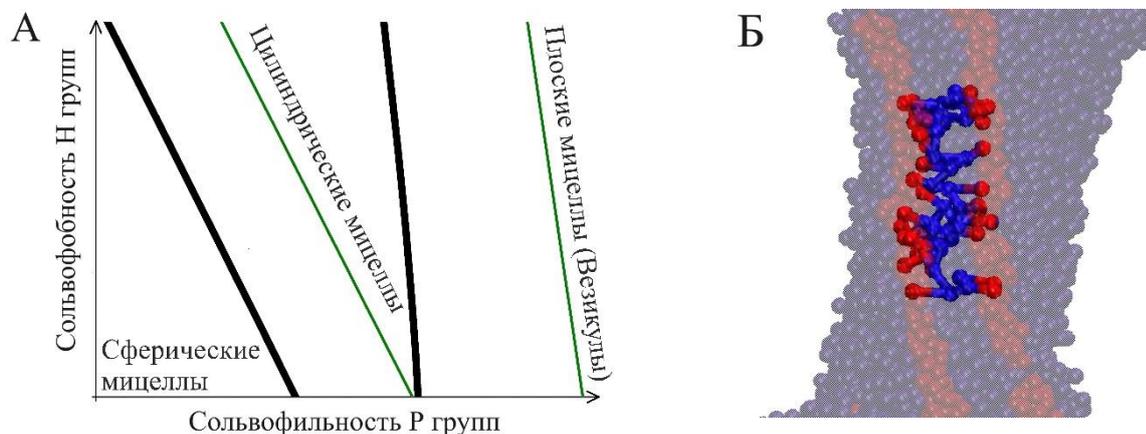


Рис. 1. (А) Диаграммы состояния раствора. (Б) Агрегат из двух бислоев.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №22-73-00323).

Список литературы

- [1] Ding A., Xu J., Gu G., Lu G., Huang X. // Scientific Reports. 2017. V. 7. P. 12601.
[2] Shuldyakov G. A., Buglakov A. I., Larin D. E. // Polymer Science, Series A. 2023. V. 65, P. 406–419.

Особенности роста кристаллов антрацена из раствора

Лесников А.С.^{1,2}, Кулишов А.А.¹, Юрасик Г.А.¹, Постников В.А.¹

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

² МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: alex-sax02@mail.ru

Кристаллы антрацена (Рис.1а) представляют большой интерес как люминесцентный материал с высоким световыходом для использования в качестве сцинтилляционных детекторов [1] и преобразователей в задачах рентгеновской томографии [2], являются полезным инструментом для изучения фотофизики и процессов переноса заряда, находят перспективное применение в оптоэлектронных устройствах [3]. Однако, несмотря на доступность и низкую стоимость, задача получения качественных кристаллов антрацена осложнена влиянием примесей на флуоресцентные свойства конечных кристаллов, а также из-за склонности к химической деградации в растворе при длительной выдержке с последующим выпадением производного - желтых игольчатых кристаллов 9,10-антрахинона (Рис.1б,в).

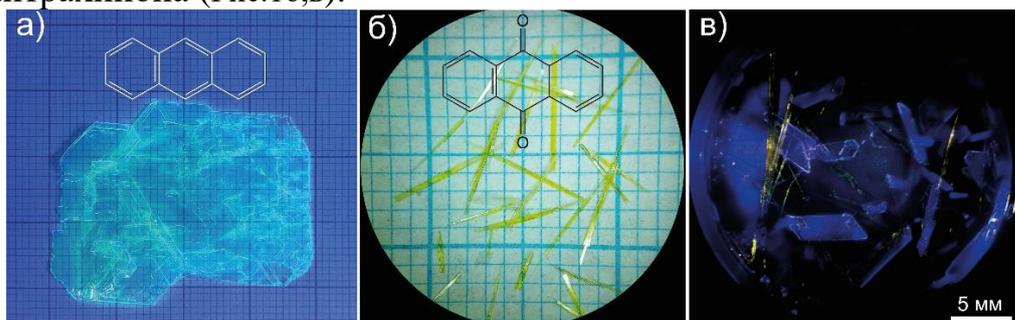


Рис. 1. Кристалл антрацена под УФ освещением (а); кристаллы 9,10 -антрахинона (б), синие пластинчатые кристаллы антрацена и желтые игольчатые кристаллы антрахинона под УФ освещением (в).

Данная работа посвящена разработке подходов к получению качественных объемных монокристаллов антрацена методами роста из растворов с целью изготовления на их основе сцинтилляционных детекторов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Список литературы

- [1] Birks V. The Theory and Practice of Scintillation Counting. Pergamon Press, 1964.
- [2] Chen M. et. al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14(36), 41275–41282.
- [3] Younes S. et. al. *Rus. J. Phys. Chem. A* **2022**, 96(1), 152–162.

Влияние предварительной обработки цеолита HZSM-5 на поведение рутений содержащих катализаторов в реакции селективного гидрирования левулиновой кислоты до гамма-валеролактона

Лисичкин Д.Р., Григорьев М.Е., Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
E-mail: danok9900@gmail.com

Левулиновая кислота (ЛК) является универсальным химическим соединением-платформой, продуктом переработки лигноцеллюлозной биомассы [1]. ЛК используется для синтеза множества важных органических соединений, таких как гамма-валеролактон (ГВЛ), метилтетрагидрофуран и сложные эфиры ЛК. ГВЛ – продукт селективного гидрирования ЛК – получил распространение в качестве «зеленого» растворителя и компонента в составе жидких транспортных топлив [2]. В рамках данной работы была синтезирована серия рутениевых катализаторов гидрирования ЛК на основе цеолита HZSM-5 с кремнеземным модулем 500. Необходимо отметить, что цеолиты являются распространенными носителями для создания катализаторов гидрирования ЛК, так как содержат на своей поверхности кислотные центры Льюиса и Брэнстеда, способные ускорять стадию дегидратации в механизме трансформации ЛК в ГВЛ [3, 4]. Варьируя концентрацию кислотных центров на поверхности цеолитов можно менять активность и стабильность получаемых катализаторов. Таким образом, в данной работе цеолит HZSM-5 подвергался обработке растворами соляной кислоты и гидроксида натрия. При этом варьировались такие параметры, как концентрация (от 0.05 М до 0.5 М) и длительность обработки (от 10 мин до 5 ч). Обработанный цеолит использовался как носитель для каталитически активных частиц RuO₂. Катализаторы, содержащие 3%(масс.) Ru, были протестированы в реакции гидрирования ЛК в реакторе периодического действия в водной среде при температуре 100 С и давлении водорода 2 МПа, соотношение ЛК/катализатор составило 50 г/г, продолжительность реакции – 2 ч. Было показано, что оптимальная концентрация NaOH (0.05 М) при времени обработки 4 ч позволяет почти в 1.5 раза повысить активность катализатора, обеспечивая 100% конверсию ЛК. Обработка 0.5 М HCl позволяет повысить активность катализатора в 2-2.5 раза, что может быть связано с увеличением количества кислотных центров, а также с влиянием предварительной обработки цеолита на распределение активной фазы на поверхности синтезированного катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-79-00009).

Список литературы

- [1] Kohli K., Prajapati R., Sharma B.K. // *Energies*. 2019. V. 12. P. 233-273.
- [2] Albani D., Li Q., Vilé G., et al. // *Green Chem*. 2017. V. 19. P. 2361-2370.
- [3] Luo W., Deka U., Beale A.M., et al. // *J. Catal*. 2013. V. 301. P. 175-186.
- [4] Yu Z., Lu X., Xiong J., Ji N. // *ChemSusChem*. 2019. V. 12. P. 3915-3930.

Аэробное окисление серосодержащего модельного топлива в присутствии хелатных комплексов железа на основе модифицированных пористых ароматических каркасов PAF-30

Лукашов М.О., Есева Е.А.

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

E-mail: lumak77@yandex.ru

Широкий интерес вызывают инновационные процессы, которые эффективны для удаления соединений серы из нефтяных фракций и могут заменить или дополнить классический метод обессеривания – гидроочистку. Аэробное окислительное обессеривание является одним из наиболее перспективных методов удаления серосодержащих соединений, поскольку может проводиться в условиях умеренной температуры и атмосферного давления с использованием доступного, дешевого и безопасного кислорода воздуха. Органические комплексы металлов, в частности железа и кобальта, широко используются в качестве катализаторов окисления сернистых соединений и позволяют достичь высокой степени удаления такого трудноудаляемого сернистого субстрата, как дибензотиофен (ДБТ) [1]. Увеличения активности катализатора за счет улучшения массопереноса и обеспечения возможности его повторного использования можно добиться получением комплексов переходных металлов на поверхности гидрофобного носителя, например, такого как пористые ароматические каркасы (PAF) [2]. В настоящей работе проведена модификация носителя PAF-30 различными азотсодержащими комплексообразующими группами (рис. 1) с последующим образованием хелатных комплексов на основе железа. Проведено сравнение активности синтезированных катализаторов в реакции окисления ДБТ кислородом воздуха и подобраны оптимальные условия проведения реакции.

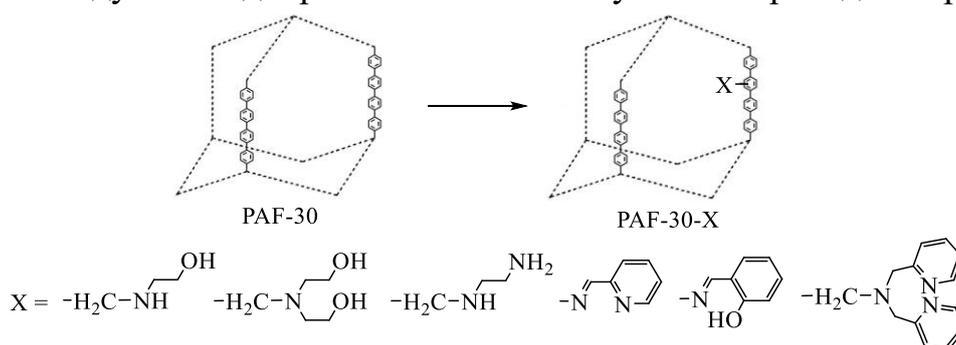


Рис. 1. Модификация PAF-30 азотсодержащими комплексообразующими группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-79-10044).

Список литературы

- [1] Akopyan A.V., et. al. // *Chemical Engineering Journal Advances*. 2022. V. 12. P. 100385.
 [2] Wang P., et. al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020. V. 12. P. 25910–25919.

Термическая деструкция полидиметакрилатов, полученных методом фотополимеризации в присутствии системы о-хинон - амин

Лысенков В.С.¹, Жиганшина Э.Р.¹

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: vitalic999go@mail.ru

Разработка фотоотверждаемых композиций на основе диметакрилатов представляет огромный интерес для стереолитографии и технологии 3D-печати. Одной из важнейших характеристик получаемых полидиметакрилатов является их термическая стабильность, поскольку эти данные могут быть использованы для создания изделий с заданным уровнем термостойкости. Поэтому изучение термодеструкции полимеров на основе диметакрилатов является важной задачей. Исходя из поставленной задачи были исследованы процессы термораспада полимеров на основе олигокарбонатдиметакрилата (поли-ОКМ-2) и полиэтиленгликольдиметакрилатов с различной длиной мостика полиэтиленгликоля (поли-ПЭГДМА) методом синхронного термического анализа. На рисунке 1а представлены ТГ-кривые поли-ОКМ-2 и поли-ПЭГДМА. Из ТГ-кривых видно, что деструкция поли-ОКМ-2 и поли-ПЭГДМА протекает в несколько стадий. Вследствие сложности происходящих процессов в качестве количественной характеристики термодеструкции полимеров была использована эффективная энергия активации E_a , рассчитанная неизотермическими методами (методы Фридмана и Вязовкина) с различными скоростями нагрева. Установлено, что величина эффективной энергии активации процессов деструкции зависит от степени конверсии мономера в полимере (рис. 1б) и природы мостика в мономерах.

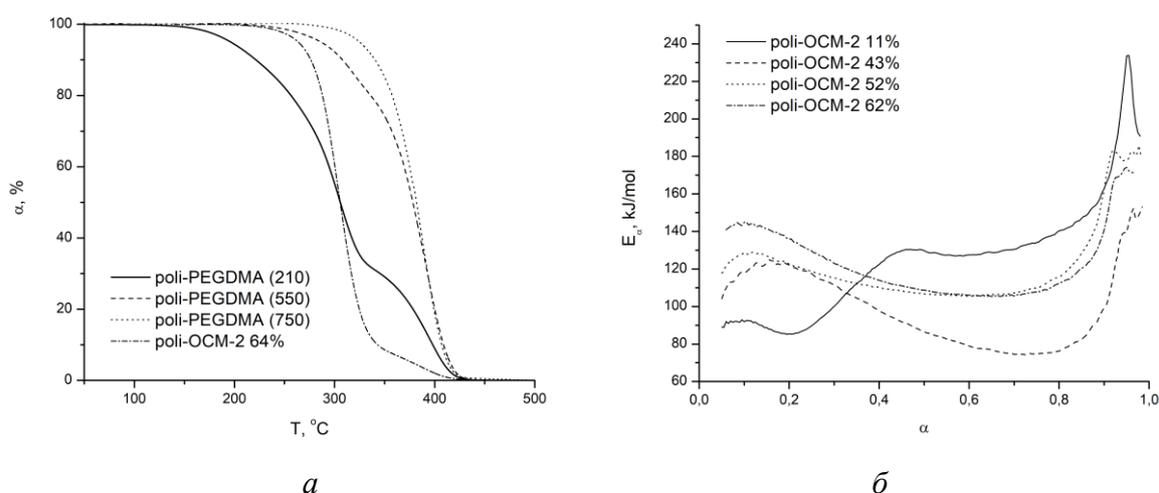


Рис. 1. а - ТГ-кривые для поли-ОКМ-2 и поли-ПЭГДМА при скорости нагрева 5°C/мин в азоте N₂ (50мл/мин); б - зависимость энергии активации от степени распада α поли-ОКМ-2 с различными степенями конверсии мономера.

Применение электрохимического метода для количественного определения микрополлютантов в окружающей среде

Лычкин Г.В. , Морозов Р.С., Авдин В.В.

¹*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия*
E-mail: fedyaFedya2000@mail.ru

Микрополлютантами называют неорганические и органические загрязняющие вещества, которые могут поступать в окружающую среду, минуя существующие методы очистки, они способны наносить вред организму, даже в низких концентрациях. К ним относятся пестициды, лекарственные препараты, тяжелые металлы. Источниками поступления микрополлютантов в окружающую среду являются предприятия металлургической, химической, фармацевтической отрасли, а также сельскохозяйственное производство. Соединения данного класса зачастую обладают не острой токсичностью, а имеют кумулятивный эффект при длительном употреблении. Негативный эффект выражается в раздражении глаз, кожи и дыхательных путей, головной боли, цианозе, тошноте, вреде для почек и нервной системы.

В данный момент наиболее широко применимыми являются 2 способа количественного определения микрополлютантов в жидкостях (жидкостная хроматография и спектрофотометрия). Многообещающей альтернативой им является электрохимический метод детектирования. Он заключается в том, что на поверхности стеклоуглеродного электрода происходит фарадеевский процесс, детектируемый прибором под названием потенциостат.

Преимуществами электрохимического метода детектирования являются:

- Эксперссность: на исследование образца уходит порядка 5 минут, что в 4 раза быстрее чем на хроматографе;
- Низкий предел обнаружения микрополлютантов. ПДК паранитрофенола составляет 0,03 мг/л, что входит в диапазон исследования потенциостата;
- Экономичность: стоимость потенциостата ниже, чем хроматографа (примерно в 7 раз) и спектрофотометра (примерно в 2 раз). Электрохимический метод не использует дорогостоящих реактивов и расходных материалов.

Ранее нами было проведено исследование применение боратов лантаноидов для электрохимического детектирования витамина B⁶. Бораты РЗЭ были получены методом спекания оксидов РЗЭ с борной кислотой и применены для модификации стеклоуглеродных электродов. Калибровочный график включил область от 1 до 100 мкмоль/л витамина B⁶, а предел обнаружения составил 0,051 мкмоль/л. Это делает электрохимический метод интересной и многообещающей альтернативой хроматографическому и спектрофотометрическому методам.

Галонениды и сульфаты щелочных металлов как теплоаккумуляторы

Магомедов М.М., Мурадова Л.С., Вердиева З.Н., Кондратьев И.М.,
Мусаева П.А., Вердиев Н.Н.

*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики - филиал
Объединённого института высоких температур РАН, г. Махачкала, Россия*
E-mail: magomedrasul1721@gmail.com

Изучение физико-химического взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе Li^+ , $\text{Na}^+ \parallel \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} проведено с целью выявления составов солевых смесей на основе галогенидов и сульфатов щелочных металлов, которые обладают большими значениями энтальпий фазовых переходов. Планирование исследований осуществлено в соответствии с алгоритмом [1], в ходе реализации которого проведен обзор и осуществлен критический анализ данных литературы по элементам малой мерности. Результатом явилось построение разверток элементов ограничения и дальнейшее разбиение системы на симплексы. Для подтверждения триангуляции проводились расчеты с использованием термодинамических констант исходных веществ. Построено древо фаз системы, отсутствие химического взаимодействия между составляющими симплексов подтверждено РФА.

Изучены стабильный треугольник $\text{NaCl} - \text{NaBr} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ и трёхкомпонентная система $\text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{SO}_4$, входящие в систему Li^+ , $\text{Na}^+ \parallel \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} . Твердые растворы на основе хлорида и бромида лития не распадаются. Экспериментально изучены методом ДТА политермические разрезы, которые позволили определить характеристики неинвариантных точек.

Найденные составы могут быть использованы в качестве среднетемпературных теплоаккумулирующих составов.

Список литературы

[1] Трунин, А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем / А.С. Трунин Самара: Сам. ГТУ, 1997. – 307 с.

Исследование кислотных свойств цеолита со структурой феррьерит, полученного микроволновым методом

Макова А.С.^{1,2}, Чеснокова А.В.², Тимофеева М.Н.^{1,3}, Тер-Акопян М.Н.²

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

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия*

³ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: amakova1997@gmail.com

Одной из основных областей применения цеолитов является их использование в качестве кислотных катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии благодаря наличию в их строении [Si(OH)Al] групп. Наряду со структурой цеолита и соотношением Si/Al, кислотные свойства, а именно сила брэнстедовских кислотных центров (БКЦ), являются основным фактором, определяющим каталитические характеристики протонных цеолитов, а именно их каталитическую активность и селективность.

Целью данной работы было исследование кислотных характеристик цеолита со структурой феррьерит (FER), полученного микроволновым гидротермальным методом. Цеолит типа FER вызывает большой интерес в качестве катализатора благодаря своей активности в кислотных реакциях и уникальным молекулярно-ситовым свойствам. Использование микроволнового воздействия при синтезе цеолитов способствует значительному сокращению времени кристаллизации, а также позволяет настраивать физико-химические свойства путем варьирования времени синтеза и мощности микроволн.

Цеолит FER был получен микроволновым методом при температуре 190 °С при варьировании времени синтеза (6-12 ч). Исходный гель имел следующий мольный состав: 1SiO₂:0.23NaAlO₂:0.08NaOH:1.4Template:50H₂O, где Template – этилендиамин. Н-форма цеолита FER была получена с помощью ионного обмена с раствором нитрата аммония (1М). Кислотные свойства материалов были изучены инфракрасной спектроскопией с использованием СО, ацетонитрила (CD₃CN) и пиридина в качестве молекул-зондов. Согласно полученным данным, время микроволновой обработки влияет на кислотные характеристики FER. В ИК спектрах образцов FER с увеличением времени синтеза снижается интенсивность полосы 3745 см⁻¹, относящаяся к колебаниям Si-OH групп, и растет интенсивность полосы 3600 см⁻¹, относящаяся к мостиковым Si(OH)Al.

Из результатов ИК спектроскопии пиридина установлено, что с ростом времени синтеза с 6 до 12 ч количество БКЦ возрастает с 0.103 до 0.129 ммоль/г. Аналогичная тенденция выявлена и при исследовании кислотных свойств методом ИК спектроскопии с использованием CD₃CN в качестве молекулы-зонда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007).

Исследование морфологии модифицированных магнитных наночастиц, получаемых межфазным синтезом

Максимова В.В.

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

E-mail: valeriyamaksimova6@gmail.com

Межфазный синтез является универсальным методом получения наночастиц с заданными составом, формой и размером. Ранее нами предложена методика синтеза полифункциональных наночастиц $Fe_3O_4@ПЭГ$ в двухфазной водной системе полиэтиленгликоль (ПЭГ) – сульфат аммония [1]. Целью настоящего исследования является выявление закономерностей изменения морфологии магнитных наночастиц, получаемых в процессе межфазного синтеза, в зависимости от параметров реакционной системы.

С помощью статистического подхода – методологии поверхностного отклика – изучено влияние молекулярной массы ПЭГ (А) и концентрации $Fe(III)$ (В) на диаметр синтезируемых наночастиц и гидродинамический диаметр их ассоциатов. Установлено, что наибольшее влияние на морфологию наночастиц оказывает молекулярная масса ПЭГ: с ее увеличением в диапазоне 1500 – 10000 г/моль диаметр наночастиц увеличивается от 15 до 22 нм, тогда как увеличение гидродинамического диаметра ассоциатов наночастиц составляет от 200 до 1200 нм. При высокой молекулярной массе ПЭГ влияние концентрации прекурсоров становится более заметным. Так, при использовании ПЭГ с молекулярной массой 10000 г/моль изменение концентрации $Fe(III)$ от 0.05 до 0.3 моль/л приводит к увеличению гидродинамического диаметра ассоциатов частиц практически в два раза (от 800 до 1450 нм).

Закономерности изменения диаметра наночастиц (1) и гидродинамического диаметра их ассоциатов (2) могут быть выражены в виде полиномов второй степени:

$$Y_1 = 14.7181 - 0.000316176 \times A + 5.32697 \times B + 0.00111698 \times A \times B + 6.66038 \times 10^{-8} \times A^2 - 11.6352 \times B^2$$

$$Y_2 = 240.649 + 0.0129867 \times A - 1151.19 \times B + 0.251031 \times A \times B + 4.82707 \times 10^{-8} \times A^2 + 1797.68 \times B^2$$

Список литературы

[1] Shkinev V., Maksimova V. et al. // Materials Letters. 2022. V. 323. 132535.

Получение стеклоглеродных микросфер для электрохимического анализа

Матвеев К.В.¹, Бежин В.К.¹

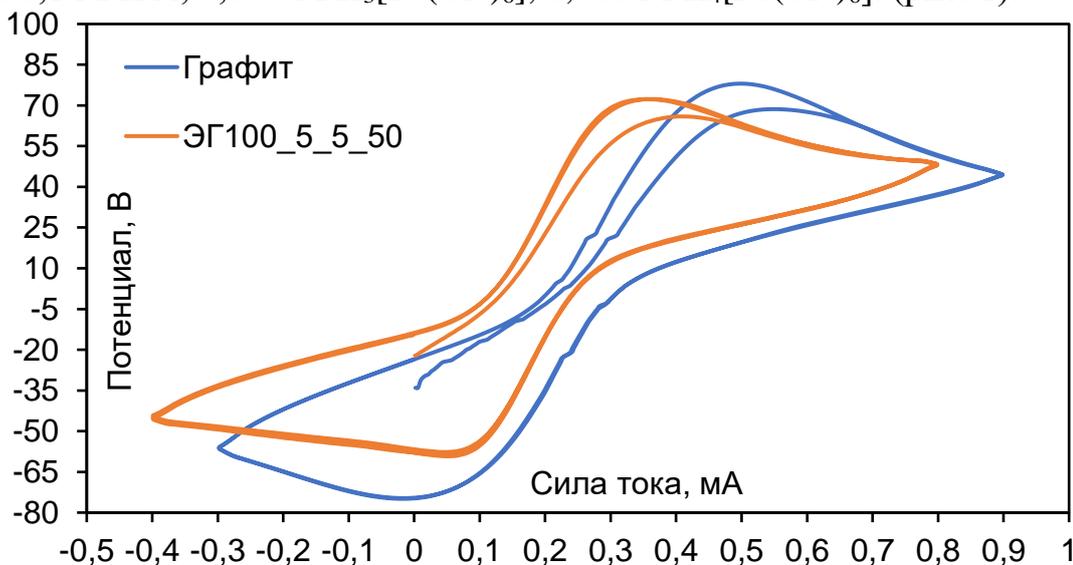
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

E-mail: konstmatv2003@gmail.com, pek589@gmail.com

В связи с возрастанием антропогенной нагрузки на окружающую среду с каждым годом происходит накопление и концентрирование загрязняющих веществ в среде обитания живых организмов и внутри самих организмов. Существует множество методов обнаружения различных веществ в воде, однако электрохимический анализ имеет ряд преимуществ, таких как: низкая стоимость, высокая скорость анализа, чувствительность и компактность оборудования.

Синтезирован углеродный материал, имеющий форму правильных сфер размером от 0,1 до 5 мкм из фурфуролового спирта и поверхностно активного вещества под воздействием соляной и серной кислот. Растворителем выступали дистиллированная вода и этилен гликоль. Для получения электродов используют стеклоглерод, для достижения лучшего результата проводящие характеристики материала должны соответствовать правильной сферической форме. Самым удачным экземпляром выступил образец с соотношением ЭГ100-5-5-50.

Для электрохимического исследования использовался потенциостат-гальваностат Р-150Х. Электрохимическая ячейка подключалась по трёхэлектродной схеме. При этом противэлектродом являлся стеклоглеродный стакан, а электродом сравнения – хлорид-серебряный электрод, параметры съёмки: от -0,4 до +0,8 В, скорость развертки 50 мВ/с, количество циклов 3. Вольтамперограммы снимались в модельном водном растворе: 0,1 М КСl, 0,005 М $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,005 М $K_4[Fe(CN)_6]$. (рис. 1).

Рис. 1. Вольтамперограммы образцов в растворе $Fe^{+2/+3}$

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и Южно-Уральского государственного университета (соглашение №075-15-2022-1135).

Исследование каталитических свойств нанокпозиционных систем $\text{Nd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ в диспропорционировании толуола

Махмудова Н.И.

Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

E-mail: natavan.maxmudova@mail.ru

Одним из перспективных способов получения паразамещенных ароматических углеводородов является разработка селективных катализаторов на основе цеолитов ZSM-5 для процесса диспропорционирования алкилароматических углеводородов $\text{C}_7\text{-C}_8$.

В связи с этим в настоящей работе исследованы физико-химические и каталитические свойства нанокпозиционных систем $\text{Nd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ в диспропорционировании толуола. Композиционные системы $\text{Nd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ шпинельного типа получены методом горения соответствующих нитратов с дигидразидом малоновой кислоты. Наноразмерные порошки (10-30 нм) были получены в результате высокотемпературной обработки нанопорошка $\text{Nd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ при 1000°C . Каталитические композиции были приготовлены механическим смешением нанопорошка $\text{Nd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ с H-формой цеолита HZSM-5 с последующей обработкой при 550°C в течении 3-х часов. Эксперименты проведены в проточной установке с неподвижным слоем катализатора (30 см^3) в интервале температур $450\text{-}500^\circ\text{C}$ в присутствии водорода при атмосферном давлении. Немодифицированный HZSM-5 проявляет низкую селективность по п-ксилолу (24,8 %). Модифицирование HZSM-5 нанопорошками MgAl_2O_4 , Nd_2O_3 , $\text{Nd}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Nd}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ приводит к значительному возрастанию его селективности по п-ксилолу. Причем природа модификатора существенно влияет на его параселективность. При равном содержании нанопорошка в составе катализатора (3,0 мас.%) наиболее высокую параселективность (41,3 %) при 500°C проявляет каталитическая композиция содержащая $\text{Nd}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$. Каталитическая композиция HZSM-5 с нанопорошками $\text{Nd}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ проявляет также более высокую селективность (95,7-98,7 %) по сумме бензол+ ксилол. Среди исследуемых катализаторов при достаточно высокой конверсии толуола (20,1-29,5 %) наиболее высокую селективность по п-ксилолу проявляет каталитическая композиция 5% $\text{Nd}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4\text{-HZSM-5}$ и составляет 62,5-73,1 %. На основе данных ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции аммиака установлено, что при модифицировании и прокалывания цеолита происходит локализация в модификаторе на поверхности и в порах цеолита, где происходит взаимодействие с кислотными ОН-группами, что приводит уменьшению концентрации сильных брэнстедовских кислотных центров, увеличению числа новых льюисовских кислотных центров и уменьшению общего объёма пор цеолита. Эти изменения вносят основной вклад в повышении селективности композиционных систем по отношению к п-ксилолу.

Особенности циклизации дипептидов L-аланил-L-лейцин и L-лейцил-L-аланин в условиях ограничений кристаллической решетки

Миргазиева Э.Р., Ларионов Р.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия*

E-mail: mirgazieva02@mail.ru

В настоящее время установлено, что в результате самоорганизации линейные дипептиды могут формировать разнообразные наноструктуры, обладающие низкой токсичностью и биосовместимостью. Популярным методом получения наноструктур на основе олигопептидов является их термическая обработка. Вместе с тем следует отметить, что при нагревании дипептидов возможно протекание химических реакций с образованием других соединений, обладающих иными свойствами. Поэтому для корректного применения термической обработки в таких системах необходима информация о критических температурах, выше которых процессы самоорганизации дипептидов переходят в химическую реакцию и самоорганизацию ее продуктов. Интерес к изучению таких реакций обусловлен тем фактом, что продуктами могут быть циклические дипептиды, представляющие интерес для медицины, пищевой промышленности и различных технологий. Таким образом, изучение термических свойств дипептидов позволит разработать новые, экономически выгодные методы синтеза производных дикетопиперазинов, обладающих важными прикладными свойствами.

В настоящей работе впервые были изучены реакции циклизации дипептидов L-аланил-L-лейцин и L-лейцил-L-аланин в твердой фазе при нагревании. Были определены критические температуры начала реакций. В рамках неизотермической кинетики был проведен расчет кинетических параметров данных реакций, включая энергию активации, множитель Аррениуса, определены кинетические модели, описывающие эти реакции.

Структуры продуктов твердофазных реакций были доказаны рядом физических и физико-химических методов: ИК- и ЯМР- спектроскопии, МАЛДИ-масс-спектрометрии и кругового дихроизма.

Различия способности к самосборке линейных и циклических дипептидов были показаны методом АСМ.

Работа выполнена за счет средств субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, №FZSM-2023-0020.

Ключевая роль фазы хромита железа FeCr_2O_4 в окислительном дегидрировании этана

Мишанин И.И.¹, Богдан Т.В.^{1,2}, Богдан В.И.¹

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

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

E-mail: mishanin@ioc.ac.ru

Исследован процесс окислительного дегидрирования этана с использованием CO_2 в качестве окислителя на Fe-Cr/C катализаторах в температурном диапазоне 650 – 750 °С [1]. Установлена оптимальная стехиометрия Fe:Cr, отвечающая фазе хромита железа (II), благодаря чему удается достичь наилучших показателей производительности по этилену и стабильности работы каталитической системы при температурах ниже 700 °С. Методами РФА, РФЭС и *in situ* магнитометрии экспериментально подтверждено преобладание фазы хромита железа (II) в образце $\text{Fe}_2\text{Cr}_{3.7}\text{O}_x/\text{C}_{\text{сиб}}$.

При температурах выше 700 °С существенно увеличивается вклад газофазных процессов. Типичное распределение продуктов ОДЭ от времени при использовании $\text{Fe}_2\text{Cr}_{3.7}\text{O}_x/\text{C}_{\text{сиб}}$ катализатора представлено на рис. 1.

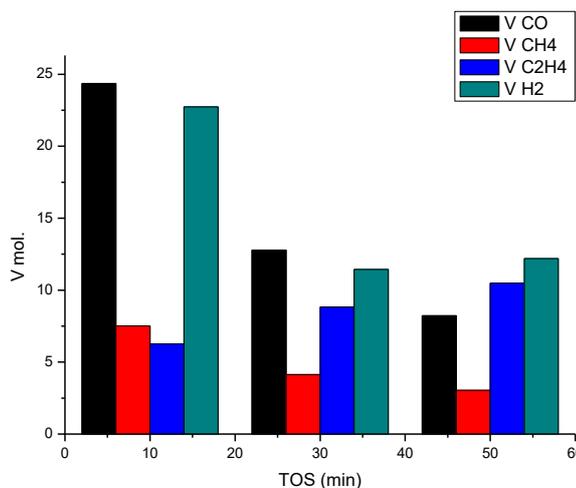


Рис. 1. Распределение газофазных продуктов при 750 °С на $\text{Fe}_2\text{Cr}_{3.7}\text{O}_x/\text{C}_{\text{сиб}}$ катализаторе в зависимости от времени эксперимента

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00119, <https://rscf.ru/project/22-73-00119/>. Авторы выражают благодарность ЦКП МГУ "Нанохимия и наноматериалы" за анализ использованных в работе катализаторов методом РФЭС.

Список литературы

[1] Вельмузов А.П., Князев А.В. // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 58. С. 982-987.

Получение и исследование физико-химических свойств гидрозолей Zn методами ультрамикроскопии и динамического рассеяния света

Мрачковская Д.А.¹, Киенская К.И.¹, Курьяков В.Н.²

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

²*Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: 8_danda_8@mail.ru*

Разработка методик получения агрегативно устойчивых гидрозолей (нанодисперсий) оксида цинка и исследование физико-химических свойств таких гидрозолей – актуальная задача при создании различных косметических композиций и антибактериальных систем. Гидрозоли при этом могут выступать в качестве основы и/или добавки таких систем.

Наночастицы оксида цинка проявляют антибактериальную активность. Их широко используют при производстве лекарственных ранозаживляющих и противовоспалительных средств. Также наночастицы ZnO обладают подсушивающими и вяжущими свойствами.

В докладе приводятся результаты исследования приготовленных нанодисперсий ZnO и Ag. Нанодисперсии серебра были приготовлены с использованием в качестве восстановителя экстракта листьев брусники обыкновенной.

Методом ультрамикроскопии определена численная концентрация частиц в образцах. Средняя концентрация гидрозоля, приготовленного обычным кипячением: $C=8,11 \cdot 10^{12}$ частиц/мл. Обнаружено, что через месяц концентрация частиц падает: $C=3,13 \cdot 10^{12}$ частиц/мл. Средняя концентрация гидрозоля, приготовленного кипячением с дефлегматором: $C=1,52 \cdot 10^{12}$ частиц/мл. Средняя концентрация гидрозоля оксида цинка: $C=4,25 \cdot 10^{10}$ частиц/мл.

Методом динамического рассеяния света (ДРС) определены размеры частиц в исследованных гидрозолях. Характерный размер частиц (радиус), измеренный ДРС в обоих гидрозолях серебра, - 70 нм.

Взаимодействие глутатионилкобаламина с нитроксидом

Молодцов П.А., Деревеньков И.А., Осокин В.С.

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

E-mail: tyrtere1995@gmail.com

Активные формы азота (оксид и диоксид азота и пероксинитрит) участвуют в регуляции работы сердечно-сосудистой и нервной систем человека. Нитроксид (HNO) является одноэлектронно восстановленной формой NO и характеризуется нестабильностью и высокой реакционной способностью по отношению к биомолекулам. HNO участвует в реакциях с гемсодержащими белками, тиолами и другими соединениями [1]. Механизмы этих реакции крайне сложны и требуют тщательного изучения. Так, например, соединения, в состав которых входят тиольные группы, с одной стороны, участвуют в образовании HNO, с другой – играют непосредственную роль в регулировании количества нитроксида, участвующего в биохимических реакциях, за счет реакций комплексообразования.

Кобаламины (витамин B₁₂) и их производные способны взаимодействовать с оксидом азота (NO). Известно, что NO вступает в реакцию с глутатионилкобаламином (GSCbl) с образованием связанного нитрозоглутатиона [2]. Однако реакция нитроксида с GSCbl остается неизученной.

В данной работе с использованием программы ChemMech проведено моделирование реакции глутатионилкобаламина с нитроксидом, образующимся при разложении соли Анджели, в водных растворах различной кислотности на основании кинетических экспериментальных данных, полученных спектрофотометрическим методом. В соответствии с результатами моделирования установлено, что реакция GSCbl с HNO протекает в нейтральных и щелочных средах, в то время как скорость реакции между GSCbl и монопротонированным анионом соли Анджели (HN₂O₃⁻) в щелочной среде незначительна и увеличивается при снижении pH. Механизм реакций включает стадию комплексообразования исходных реагентов с последующим разложением комплекса до конечных продуктов. Определены значения pK_a кислотно-основных равновесий, в которых участвуют комплексы GSCbl с HN₂O₃⁻ и HNO.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-10057).

Список литературы

- [1] Choe C.-U., Lewerenz J., Gerloff C., Magnus T., Donzelli S. // *Antioxidants & Redox Signaling*. 2011. V. 14. P. 1699-1711.
[2] Zheng D., Birke R.L. // *Journal of the American Chemical Society*. 2002. V. 124. P. 9066-9067.

Фазовый комплекс системы Na^+ , K^+ || F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-}

Мурадова Л.С., Магомедов М.М., Вердиева З.Н., Кондратюк И.М.,
Вердиев Н.Н.

*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики - филиал
Объединённого института высоких температур РАН, Махачкала, Россия
E-mail: leila.m-s@yandex.ru*

Результатом исследования пятикомпонентной взаимной системы Na^+ , K^+ || F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} явилось выявление симплексов, содержащих стабильные сочетания солей: $\text{NaF} - \text{KCl} - \text{KBr} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_3\text{FSO}_4$; $\text{NaF} - \text{KF} - \text{KCl} - \text{KBr} - \text{K}_3\text{FSO}_4$; $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{KBr} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$; $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{NaBr} - \text{KCl} - \text{KBr} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$; $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{KBr} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$; $\text{NaCl} - \text{NaBr} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{KBr} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$. Древо фаз системы циклическое, с образованием внутреннего секущего треугольника $\text{NaCl} - \text{KBr} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$. Образование непрерывного ряда твердых растворов между хлоридами натрия и калия приводит к образованию двух симплексов системы, состоящие из 6 солей, в том числе соединения Na_3FSO_4 .

В результате проведенных исследований выявлены фазовые области, являющиеся носители энергоемких нонвариантных составов, обладающие высокими значениями энтальпий фазовых переходов, и рекомендуемых в качестве теплонакопителей и теплоносителей [1]. Присутствие сульфата натрия в качестве компонента составов для аккумуляирования тепловой энергии в среднетемпературных тепловых аккумуляторах позволяет увеличивать количество накопленного тепла за счет теплоты полиморфного превращения. Перспективно получение и использование состава, находящегося в симплексе $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{KBr} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$, но и другие составы на основе системы Na^+ , K^+ || F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} также могут найти практическое применение, так как будут иметь другие температуры фазового перехода.

Список литературы

[1] Вердиев Н.Н., Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Кондратюк И.М., Магомедов М.М., Мусаева П.А. // Грозненский естественнонаучный бюллетень. 2023. Т.8. №2 (32). С.108-114.

Особенности превращения метанола в углеводороды на железосодержащих цеолитах типа ZSM-5

Намазалили С.Н., Бабаева Т.А., Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э.
Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан
E-mail: semanamaz054@gmail.com

Одни из доступных и альтернативных видов сырья является метанол, получаемый из природного газа через синтез газ. Процессы получения низших алкенов и ароматических углеводородов из метанола в присутствии молекулярных сит SAPO-34 и ZSM-5 на сегодняшний день является наиболее перспективным. [1]

Целью настоящей работы явилось изучение влияния концентрации железа на каталитические свойства цеолита ZSM-5 в превращении метанола в углеводороды.

Для приготовления катализаторов декатионированный цеолит HZSM-5 пропитывали водным раствором нитрата железа. Концентрация железа в катализаторе составляло 1,0-5,0 мас.%. Опыты проводили в проточной установке в интервале температур 300-450°C, с объемной скоростью подачи метанола равном 2,0 ч⁻¹ в присутствии азота при атмосферном давлении.

Показано, что в присутствии HZSM-5 с увеличением температуры реакции с 300°C до 350°C происходит увеличение выхода алканов C₂-C₃, ароматических углеводородов C₇-C₈ и C₉₊, снижение выхода этилена, изоалканов C₄-C₆ и C₇-C₁₄. Увеличение температуры реакции до 450°C приводит к возрастанию выхода ароматических углеводородов C₇-C₈ с 12,8 мас.% до 18,6 мас.%. При этом снижается выход изоалканов и возрастает доля ароматических углеводородов C₉₊. Модифицирование цеолита HZSM-5 железом в количестве 1,0-3,0 мас.% приводит к увеличению его ароматизирующей активности. С увеличением концентрации железа с 1,0 до 3,0 мас.% содержание ксилольной фракции в катализате возрастает с 14,2 % до 21,2% , а содержание БТК (бензол-толуол-ксилольная фракция) возрастает с 20,7% до 32,4%.

Образцы модифицированные железом при превращении метанола в интервале температур 300-450°C проявляет низкую селективностью по алкенам C₂-C₃, т.е. они проявляют низкую изомеризующую селективность. В присутствии железосодержащих катализаторов в интервале температур 400-450°C происходит значительное образование БТК фракции. В связи с этим железосодержащие цеолитные катализаторы можно использовать для получения БТК фракции из альтернативного нефтяного сырья метанола.

Список литературы

[1] Babayeva T.A., Ganbarova E.A., Akhmadov E.I., Mammadov S.E.//“Xəbərlər məcmuəsi”, 2021, № 3, S.55-61

Каталитические свойства нанокпозиционных систем на основе нанопорошков оксидов редкоземельных металлов с цеолитом HZSM-5 в превращении метанола в углеводороды.

Бабаева Т.А., Керимли Ф.Ш., Мамедов С.Э., Иззатли С.Б., Ахмедов Э.И.
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
E-mail: azeri09@mail.ru

Использование альтернативных нефтяному сырью метанола в качестве источника для получения промышленно важных продуктов на сегодняшний день является актуальным.

В последние годы в качестве катализаторов применяют различные композиционные наноструктурированные материалы. Важным этапом для создания высокоэффективных композиционных материалов является поиск носителя, модифицирующих добавок и метода его приготовления, которые влияют на их структуру и каталитические свойства. В связи с этим в настоящей работе изучены физико-химические и каталитические свойства композиционных систем на основе цеолита типа ZSM-5 с нанопорошками оксидов редкоземельных металлов (РЗМ) в превращении метанола в углеводороды. Нанопорошки оксидов РЗМ получали методом горения по методике описанной в работе [1]. Каталитические системы получали сухим смешением цеолита HZSM-5 с нанопорошком оксидов РЗМ в вибрационной мельнице. Содержание оксидов РЗМ в катализаторе составляло 5,0 мас.%. Эксперименты проводили в проточной установке с загрузкой катализатора равном 2,0 г при температуре 400 °С, объемной скорости подачи метанола 2,0 час⁻¹ при соотношении N₂/CH₃OH=0,33.

В качестве нанопорошков размером (10-30 нм) использовали оксиды лантана, церия и гольмия. В присутствии композиционных каталитических систем образуется значительное количество изоалканов C₅₊ (16,9-19,7%), ароматических углеводородов C₆-C₈ (до 30,2%) и C₉₊ (до 5,1%). Наибольший выход ксилолов (19,7%) достигается на каталитической композиции модифицированном нанопорошком La₂O₃. Однако наибольшую селективность по содержанию п-ксилола в смеси ксилолов (72,5%) проявляет церий содержащая каталитическая композиция.

Таким образом, активность и селективность композиционных систем в превращении метанола в алканы, изоалканы и ароматические углеводороды определяется природой оксидов РЗМ.

Список литературы

[1] Makhmudova N.I., Mammadov E.S., Kerimli F.Sh., Ilyasli T.M., Akhmedova N.F., Mammadov S.E.//Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis. 2022. V. 17. P.725-732

Термодинамика фазовых переходов толбутамида

Низамов И.И., Болматенков Д.Н.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, РоссияE-mail: ilyinizamov@stud.kpfu.ru

Термодинамические характеристики лекарственных препаратов играют важную роль в их производстве и оптимизации процессов хранения и очистки. Экспериментальное определение таких величин осложняется различными факторами, например, низкой летучестью. Одним из лекарственных препаратов термодинамика фазовых переходов которого практически не изучена, является толбутамид, используемый при лечении сахарного диабета второго типа. Целью настоящей работы было изучение термодинамических характеристик фазовых переходов толбутамида.

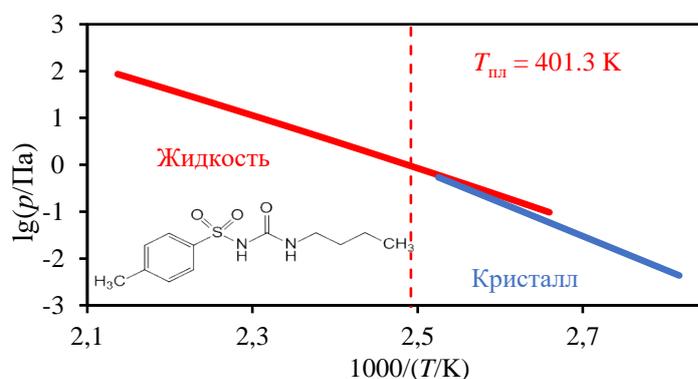


Рис. 1. Давления паров над кристаллическим и жидким толбутамидом.

В данной работе с использованием метода термогравиметрии-сверхбыстрой сканирующей калориметрии были впервые измерены давления пара над кристаллическим жидким толбутамидом, энтальпии фазовых переходов и теплоёмкости конденсированных фаз; методами статистической термодинамики и квантовой химии была вычислена теплоёмкость идеального газа. Из полученных данных были определены термодинамические функции фазовых переходов: сублимации, испарения и плавления - в широком диапазоне температур от 298 до 470 К [1]. Полученные экспериментальные величины могут быть использованы для оценки свойств структурно близких молекул, прогнозировании растворимости и оптимизации процессов очистки и получения требуемых полиморфных модификаций толбутамида.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10014).

Список литературы

[1] Bolmatenkov, D.N., Nizamov, I.I., Sokolov, A.A., Yagofarov, M.I., Solomonov, V.N. // The phase transition thermodynamics of tolbutamide. Journal of Chemical & Engineering Data. 2023. Submitted.

Влияние химической структуры порфиринов на энергию формирования их плавающих слоев

Никитин К.С.¹, Мальцева О.В.¹, Мамардашвили Н.Ж.¹, Марченкова М.А.²,
Усольцева Н.В.³

¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

²*НИЦ «Курчатовский институт» РАН, Москва, Россия*

³*НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

E-mail: nikitin_kost@mail.ru

Определение энергии формирования плавающих слоев порфиринов и родственных соединений имеет важное значение в термодинамике процессов на границе раздела воздух/вода. Знание зависимости данной величины от строения порфиринов будет способствовать направленной разработке новых и эффективных катализаторов, сенсоров и других функциональных наноматериалов. Модификация макроцикла и/или его периферии может привести к вариации надмолекулярной организации плавающего слоя и, как следствие, к иным физико-химическим свойствам тонких пленок. Наше исследование было направлено на изучение энергии формирования плавающего слоя в циклах компрессии-декомпрессии трех порфиринов, а именно 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (I), 2-аза-21-карба-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (II) и 5,15-бис(2,6-бис(додецилокси)фенил)порфирина (III). Энергия формирования плавающих слоев изучалась при помощи трех последовательных циклов компрессии-декомпрессии ($r = 55 \text{ см}^2/\text{мин}$) на лентгмюровской ванне фирмы «НТ-МДТ» (Зеленоград, Россия). Начальная степень покрытия поверхности и концентрация растворов порфиринов в хлороформе составляла 69% и 10^{-4} М , соответственно. Было установлено, что структурные особенности и дипольный момент данных соединений существенно влияют на энергию формирования плавающих слоев порфиринов. Стоит отметить, что эта энергия в первом цикле для порфирина I составила $0.15 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$, для соединения II – $13.47 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ и для III – $0.09 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$. Установлено, что модификация структуры макроцикла (порфирин II), по сравнению с не модифицированным тетрафенилпорфирином (порофирин I), увеличивает энергию формирования плавающего слоя, а выведение алкоксильных заместителей (порфирин III) – снижает. Анализ изотерм сжатия порфиринов I-III показал, что все три исследуемых соединения находятся на поверхности раздела воздух/вода в конденсированной фазе и *edge-on* ориентации. Сжимаемость плавающего слоя также уменьшалась в ряду III>I>II. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ИХР РАН (№ 122040500043-7), ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и ИвГУ (№ FZZM2023-0009) с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

Устойчивость нанесенных никелевых катализаторов в реакции гидрирования

Никитин К.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю., Прозоров Д.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

E-mail: kirillnikitin09@gmail.com

Цель данной работы заключалась в определении устойчивости никелевых катализаторов полученных механохимическим методом в реакции гидрирования непредельных углеводородов. Дополнительной задачей данного исследования являлось определение устойчивости катализаторов полученных при помощи других методов синтеза в сравнении с механохимически синтезированными катализаторами.

В эксперименте использовались четыре вида катализаторов: 1-катализаторы полученные механохимически; 2-катализаторы полученные механохимически с применением модифицирующих добавок (триэтанолламин и нитрат аммония); 3-катализаторы полученные методом пропитки; 4-скелетный никелевый катализатор.

Опыт проводился при атмосферном давлении и температуре 30°C. Окончанием эксперимента считали падение скорости гидрирования ровно в два раза от первоначальной скорости реакции.

На рисунке 1 представлена зависимость активности катализаторов от количества вводимого диэтилового эфира малеиновой кислоты, как основного гидрируемого реагента. Как видно из результатов эксперимента катализатор, полученный механохимическим нанесением с применением модифицирующих добавок (нитрат аммония), проявил лучшую устойчивость в сравнении с остальными видами рассматриваемых катализаторов. Этот результат может быть объяснен тем, что получаемые модифицированные катализаторы имеют более развитую текстуру и морфологию, по сравнению с другими исследуемыми катализаторами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00362, <https://rscf.ru/project/24-23-00362/>

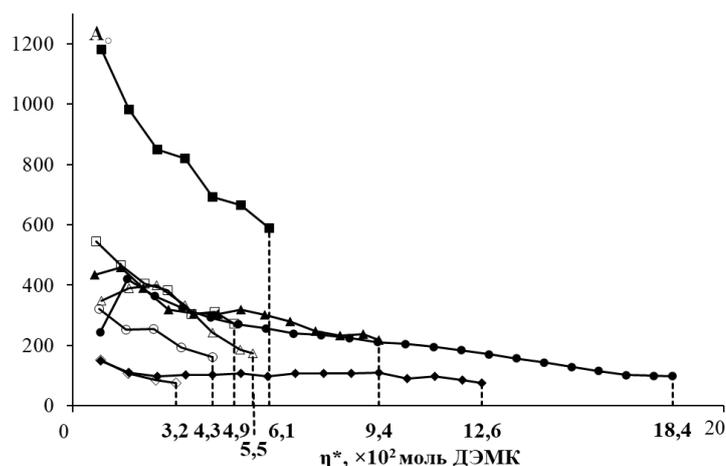


Рис. 1. Устойчивость работы катализаторов: ■-40ГЦ/60с с ТЭА Ni-7%; □-40ГЦ/30с Ni-25%; ▲ - 40ГЦ/60с Ni-25%; ○-40ГЦ/60с с NH₄NO₃ Ni-15%; ●-40ГЦ/60с с NH₄NO₃ Ni-25%; ◇-никелевый катализатор, полученный пропиточным методом; ◆- скелетный никелевый катализатор; △-40ГЦ/60с Ni-7%.

Термодинамика сорбции некоторых сложных эфиров 2,2-диметилмасляной кислоты

Никольский Я.В., Емельянов В.В., Красных Е.Л.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: Vkhitei@yandex.ru

В настоящее время, на ряду с ужесточением санкционных условий в РФ, существует высокая потребность в замене ранее импортируемых товаров, находящихся на текущий момент в дефиците. В основном, это относится к продуктам, используемых в технических направлениях, касающихся машиностроительной промышленности и силовых агрегатах.

Одним из классов соединений, имеющих привлекательные эксплуатационные характеристики и физико-химические свойства, являются сложные эфиры. [1] Сложные эфиры, получаемые путем прямого синтеза, находят применение в качестве диэлектрических жидкостей; лакокрасочных изделий; смазочных материалов; нетоксичных растворителей и экстрагентов - в зависимости от структуры кислотного или спиртового фрагмента.

Учитывая высокие темпы развития газохимических производств (например, оксосинтеза), эти процессы могут служить отличным источником сырья для крупнотоннажного производства дефицитных товаров. Одной из селективно получаемых кислот является 2,2-диметилмасляная кислота, сложные эфиры которой, несмотря на потенциально широкий спектр физико-химических свойств, меняющихся в зависимости от структуры спиртового компонента, к сожалению, практически не изучены.

В работе исследованы 33 сложных эфира 2,2-диметилмасляной кислоты и спиртов различной структуры (линейные, разветвленные, многоатомные, циклические, ароматические).

Определение времен удерживания и индексов Ковач проводили согласно стандартным методикам [2], в изотермическом режиме, на базе газового хроматографа "Кристалл-2000М" с использованием программного обеспечения "Хроматек-Аналитик". Прибор оснащен пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой размером 100 м × 0.2 мм × 0.5 мкм с привитой неподвижной жидкой фазой ДВ-1 (диметилполисилоксаном). Основываясь на полученных значениях времен удерживания, были рассчитаны энтальпии сорбции для всех исследуемых образцов.

Список литературы

- [1] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Петевич С.К., Рудаков Д.А. // Химия растительного сырья. 2014. №. 3. С. 61-84.
[2] Емельянов В.В., Красных Е.Л., Портнова С.В. // Журнал физической химии. 2020. Т. 94. №. 10. С. 1567-1575.

Термодинамические свойства дикатионной ионной жидкости
 $[C_4(mim)_2][NTf_2]_2$

Новикова М.В., Сологубов С.С., Маркин А.В.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: djumandji2002@yandex.ru

Ионные жидкости – это низкотемпературные расплавы солей, состоящие из объемных асимметричных органических катионов и неорганических анионов. Температура плавления этих соединений ниже 100 С, а большинство современных ионных жидкостей остаются жидкими даже вплоть до –80 С. Характерными особенностями ионных жидкостей являются широкий интервал существования в жидком состоянии (по сравнению с традиционными молекулярными растворителями и водными растворами солей), низкая воспламеняемость, высокая электропроводность, высокая сольватирующая способность по отношению к органическим и неорганическим веществам. К основным направлениям практического использования ионных жидкостей относятся их применение как реакционных сред и катализаторов для проведения химических реакций, а также в качестве теплоносителей, электролитов в аккумуляторах и солнечных батареях. Варьирование природы катионов и анионов позволяет синтезировать ионные жидкости с различными физико-химическими свойствами. В частности, дикатионные ионные жидкости характеризуются более высокой вязкостью, термостойкостью и более низкой летучестью по сравнению с монокатионными ионными жидкостями. В работе проведено исследование теплоемкости дикатионной ионной жидкости $[C_4(mim)_2][NTf_2]_2$ (рис. 1) методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии в температурном интервале 6–350 К. В указанной области температур выявлены кристаллическое, жидкое и переохлажденное жидкое состояния вещества. Рассчитаны стандартные термодинамические функции (энтальпия, энтропия, функция Гиббса) ионной жидкости для области от $T \rightarrow 0$ до 350 К. Полученные результаты могут быть использованы для составления энергетического баланса процессов с участием дикатионных ионных жидкостей.

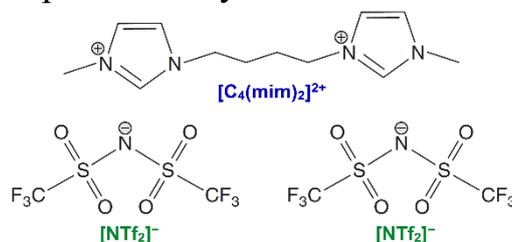


Рис. 1. Молекулярная структура дикатионной ионной жидкости $[C_4(mim)_2][NTf_2]_2$: $[C_4(mim)_2]^{2+}$ – дикатион 1-бутил-3-метилимидазолия; $[NTf_2]^-$ – бис(трифторметилсульфонил)имид-анион

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0025) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-1369.2022.4).

Термодинамика испарения и сублимации ряда полиароматических соединений - компонентов для создания OLED-дисплеев

Нотфуллин А.А., Хисамиев М.Б., Болматенков Д.Н., Ягофаров М.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
E-mail: notfullinair@gmail.com

В последние годы стал заметен резкий рост интереса к органическим полупроводникам и оптоэлектронным устройствам на их основе (OLED-дисплеи, органические полевые транзисторы (OFET) и фотовольтаика). Столь высокий интерес обусловлен их высокой эффективностью, гибкостью и лёгкостью, по сравнению с неорганическими материалами. Уже сегодня органическая оптоэлектроника заменила последние в дисплеях телевизоров, компьютерных мониторов, смартфонов и других устройств. Основными материалами при их изготовлении являются различные π -сопряженные системы, такие как органические жидкие кристаллы и полиарены.

Одним из основных методов создания тонких плёнок для оптоэлектронных устройств, наряду с осаждением из раствора, является нанесение из паровой фазы. Преимуществами парофазного осаждения являются лучшие электролюминесцентные характеристики и долговечность образующихся тонких плёнок, отсутствие ограничений по растворимости. Однако, несмотря на большое распространение данного метода, подбор параметров нанесения плёнок является эмпирическим. Для оптимизации процессов физического осаждения из паровой фазы необходима информация о термодинамических характеристиках испарения/сублимации, таких как давление пара и энтальпия испарения/сублимации.

Большинство экспериментальных методов не подходит для измерения давлений паров таких соединений, как полиарены и жидкие кристаллы, 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) [1], позволяющей измерять сверхнизкие давления паров.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10014).

Список литературы

[1] Buzyurov A. V. et al. //Thermochimica Acta. – 2021. – Т. 706. – С. 179067.

Взаимодействие мезо-галогенированных кобаламинов с нитроксидом

Осокин В.С., Деревеньков И.А., Молодцов П.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: osokin.vladimir33@gmail.com

Кобаламины (витамин В₁₂) представляют собой группу тетрапиррольных комплексов кобальта, участвующих в ключевых процессах в организме человека. Организм человека может получать этот витамин в форме цианокобаламина, который затем внутри клеток переходит в другие формы, участвующие в метаболизме. Восстановленная форма кобаламина (кобаламин(II)) способна эффективно связывать оксид азота(II) с образованием нитрозилкобаламина (NOCbI). Оксид азота(II) является сигнальной молекулой, влияющей на функционирование сердечно-сосудистой и нервной систем и выделяющейся в ходе иммунного ответа организма. In vivo NO может превращаться в нитроксид (HNO), действие которого в организме принципиально отличается от реакций, протекающих с участием NO. Нитрозильные комплексы металлов нашли широкое применение в качестве гипотензивных препаратов. Однако свойства NOCbI изучены слабо из-за его низкой аэробной устойчивости. Одним из способов изменения реакционной способности кобаламинов является модификация их структуры. В данной работе изучены реакции образования нитрозильных комплексов мезо-галогенированных (хлорированных и бромированных по C10-положению коррина) кобаламинов и их взаимодействие с кислородом.

Установлено, что нитрозильные комплексы мезо-галогенированных кобаламинов могут быть получены не только в результате реакций соответствующих аквакобаламинов с нитроксидом и его донором (солью Анджели), но и с использованием более доступных галогенированных цианокомплексов, тогда как немодифицированный цианокобаламин взаимодействует с HNO и солью Анджели с очень низкой скоростью. Показано, что взаимодействие цианоформ кобаламинов с нитроксидом и солью Анджели протекает через медленную диссоциацию диметилбензимидазольного нуклеотида и последующее быстрое связывание HNO или соли Анджели. Реакции акваформ кобаламинов с HNO и солью Анджели протекают через замещение молекулы воды в верхнем аксиальном положении, а гидроксоформы способны напрямую взаимодействовать с HNO через протонирование гидроксида молекулой HNO и последующее связывание NO⁻. Показано, что введение атомов галогенов в корриновый макроцикл заметно снижает скорость их реакции с кислородом.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10057, <https://rscf.ru/project/21-73-10057>

Упорядоченные пленки наночастиц золота для применения в усиленной рамановской спектроскопии.

Павлова А.А., Малеева К.А., Смирнов Е.А.
Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: arinapavlova29@mail.ru

Рамановская спектроскопия – незаменимый метод идентификации молекул. С открытия поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии в 1974 году [1] ведутся исследования, связанные с усилением рамановского сигнала с помощью наночастиц (НЧ) золота благодаря их способности к 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 методике [2]. При этом синтез золей НЧ был осуществлён классическим методом Френса [3] с использованием в качестве восстановителя: цитрата натрия, аскорбата калия или аскорбиновой кислоты, а также методом Парка [4], который заключается в наращивании затравочных частиц, синтезированных по методу Френса.

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 за счет тетрагидрафульвалена – серосодержащего донора π -электронов. После такие пленки упорядоченных НЧ переносили на твердые подложки (кремний, пластик, ИТО и т.д.), которые затем использовали для усиления сигнала рамановского рассеяния. Перенос пленок на подложки осуществляли методом «аквапринт». Морфология подложек исследовалась атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопиями. 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 см^{-1} и 1360 см^{-1} даёт $\sim 10^3$ для наночастиц диаметром 15 нм и $\sim 10^4$ для больших наночастиц (75 нм). Дальнейшая работа будет направлена на усовершенствование методики, увеличение КУ и тестирование подложек с природными фенольными соединениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00206).

Список литературы

- [1] Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J. // *Chemical physics letters*. 1974. Т. 26. С. 163-166.
- [2] Girault H. H. // *ACS nano*. 2014. Т. 8. С. 9471-9481.
- [3] Frens G. // *Nature physical science*. 1973. Т. 241. С. 20-22.
- [4] Park Y. K., Park S. // *Chemistry of Materials*. 2008. Т. 20. С. 2388-2393.

Волюметрическое исследование стёкол $(\text{Ge}_{0.21}\text{Te}_{0.79})_{1-x}(\text{AgI})_x$

Патрушев Д.О., Плехович А.Д., Вельмузов А.П., Кутьин А.М.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: patrushev@ihps-nnov.ru

Интерес к стеклам на основе теллуридов германия обусловлен их высокой прозрачностью в спектральном диапазоне 2-25 мкм. Такие стёкла в виде линз и оптических волокон могут быть использованы в приборах ночного видения, для управления производственными процессами и медицинской диагностики.

Цель данной работы – волюметрическое исследование стёкол $(\text{Ge}_{0.21}\text{Te}_{0.79})_{1-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0.1 - 0.5$).

В ходе работы для исследуемых стекол были определены температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) и плотности. Полученные данные были использованы для физически обоснованной экстраполяции в низкотемпературную область с использованием единой статтермодинамической модели [1].

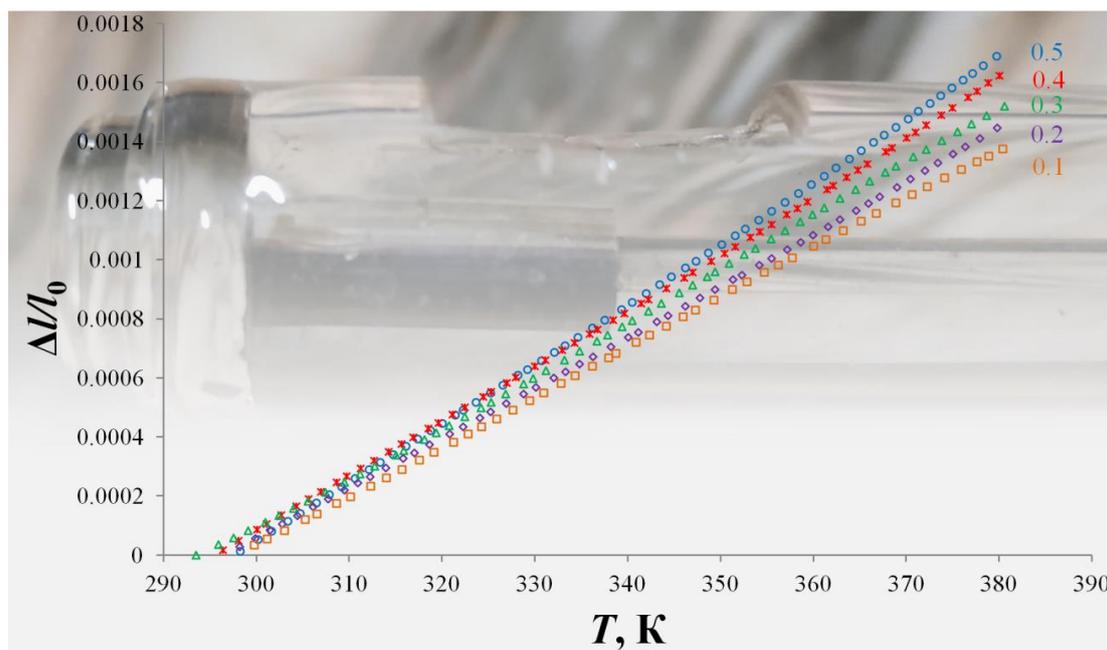


Рис. 1 Дилатометрические кривые стёкол $(\text{Ge}_{0.21}\text{Te}_{0.79})_{1-x}(\text{AgI})_x$, где $x = 0.1 - 0.5$ моль. доли.

Полученные волюметрические данные позволят спрогнозировать термические напряжения, связанные с разницей ТКЛР оболочки и сердцевины при изготовлении и эксплуатации световодов.

Список литературы:

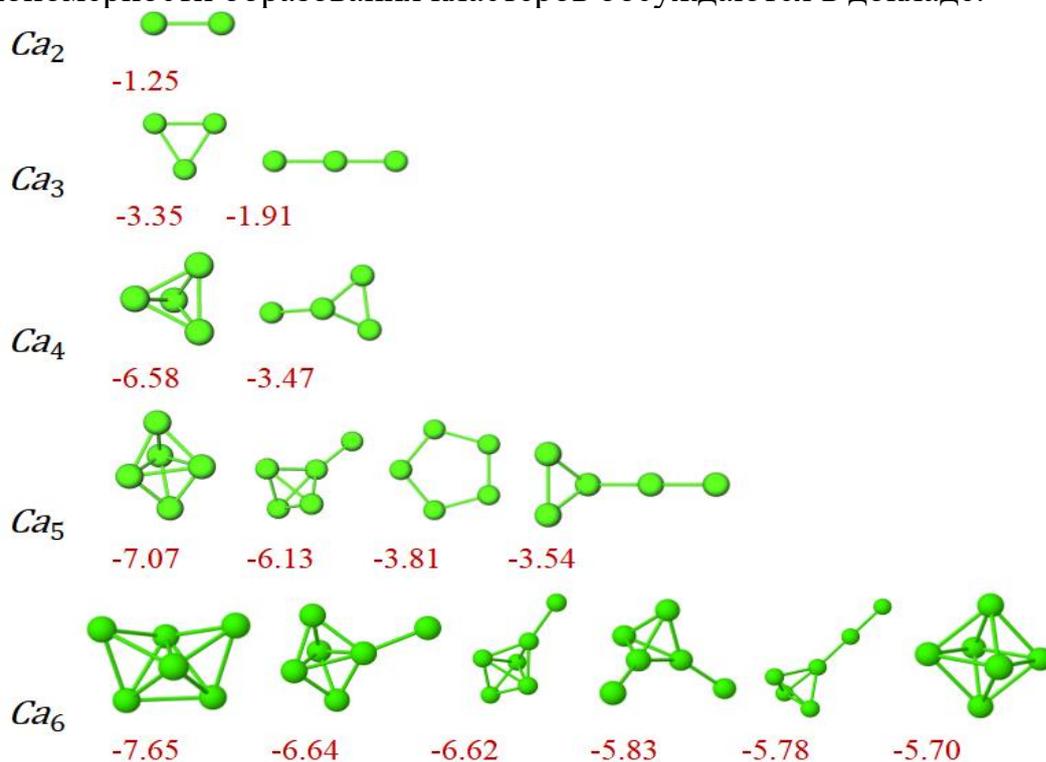
1. Plekhovich A.D., Kut'in A.M., Velmuzhov A.P., Zernova N.S., Churbanov M.F. Thermodynamic properties of $\text{Ge}_{0.25-y}\text{Ga}_y\text{Te}_{0.75-x}\text{I}_x$ glasses ($y = 0.10, 0.15$; $x = 0 - 0.06$ mol fraction) for optical applications // *Thermochimica Acta*. 2020. V. 685 178517.

Структура, энергии образования и колебательные частоты субнаноразмерных кластеров кальция

Перелыгина К.Д., Игнатов С.К.

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

Субнаноразмерные кластеры металлов представляют собой химические системы, свойства которых отличаются от свойств атомов, наночастиц и кристаллов. В частности, их структура демонстрирует большое разнообразие и ее предсказание не может быть выполнено на основе простых химических представлений. В данной работе мы изучаем структуры кластеров Ca_2 - Ca_{10} , используя полную оптимизацию геометрии квантовохимическими методами DFT(BP86/6-31G(d)) и MP2 /cc-pVQZ с последующим уточнением энергии по CCSD(T)/cc-pVQZ. Для всех оптимизированных структур выполнены расчёты колебательных частот методами DFT и MP2. Установлены стабильные структуры, определены их энергии образования из атомов и энергии связи на атом, а также термодинамические параметры образования из атомов. Наиболее выгодные структуры кластеров Ca_2 - Ca_6 и их энергии образования из атомов в расчете на один атом (DFT, в ккал/моль) приведены на рисунке. Выявленные закономерности образования кластеров обсуждаются в докладе.



Структурные и адсорбционные свойства грунтов с территории г. Перми. Влияние глубины залегания.

Першина М.В., Аснин Л.Д.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия
E-mail: mvpersh@yandex.ru*

Способность органических загрязнителей проникать в почву и мигрировать вглубь почвенного горизонта зависит от физико-химических характеристик грунта. В частности, большое значение имеют морфологические (гранулометрический состав, удельная поверхность, удельный объем пор, распределение пор по размерам, а также связность пор, коэффициент извилистости и т.д.) и адсорбционные свойства грунта. В представленной работе обсуждаются указанные характеристики грунтов, отобранных на территории Пермской городской агломерации в рамках программы изучения загрязнения почв поллютантами органической природы.

Образцы грунта были получены в долине реки Данилиха (г. Пермь) из шести скважин, при этом каждой скважине соответствует десять глубин отбора от 0 до 10 м. Образцы имеют смешанный песчано-глинистый состав. Песчаная фракция (не менее 55%) включает кварц, плагиоклазы, калиевый полевой шпат. Глинистая фракция (до 45%), представлена смектитами, иллитом и хлоритом. Установлено, что глинистая составляющая отвечает за поглощение ароматических углеводородов (сорбционная емкость по бензолу – до 0,1 мл/г). Содержание глины по профилю скважин изменяется немонотонно, но в целом увеличивается по мере углубления.

Исследованы морфологические и адсорбционные свойства образцов грунта. Характеристики пористой структуры грунта определяли методом низкотемпературной (77К) адсорбции азота. Была определена удельная поверхность по методу БЭТ (23–45 м²/г), удельная внешняя поверхность (10–20 м²/г), а также общий объем пор и объемы различных фракций пор.

Было установлено наличие локальной неоднородности в распределении морфологических свойств и химического состава грунтов. Она проявляется уже на масштабе длин 5 м и становится значимой на масштабе длины 100 м.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSNM-2020-0024).

Исследование катализаторов на основе металл-органических каркасных структур в реакции гидроаминирования фенилацетилена

Поплавский А.В., Исаева В.И., Соколовский П.В.

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

E-mail: alexsanderpoplavskiy@mail.ru

Металл-органические каркасные структуры (metal-organic frameworks (MOFs) или МОК в русскоязычной литературе) - высокоупорядоченные нанопористые гибридные материалы, образованные ионами металлов и соединенные полидентатными органическими молекулами - мостиковыми лигандами или линкерами.

При получении МОК, пытаются реализовать идею «сборки» из молекулярных блоков нового вещества с заданными физическими и химическими свойствами. Основные преимущества МОК - высокая удельная поверхность, совокупный объем и функциональность пор, а также высокая адсорбционная ёмкость и термическая устойчивость.

Одним из наиболее важных и интенсивно развивающихся направлений в органической химии является возможность получения соединений, в которых формируется связь С-N. Реакция гидроаминирования позволяет получить широкий спектр соединений, которые имеют в своём составе азот и являются полупродуктами для производства ценных веществ. Данная реакция - пример формирования атом-экономичной стратегии образования связи С-N.

Целью данной работы стал синтез катализаторов на основе МОК с инкапсулированными наночастицами золота, а также исследование их эффективности в реакции гидроаминирования фенилацетилена анилином. На первой стадии реализуется образование енамина (Марковниковский продукт), который в результате таутомеризации переходит в более стабильный имин (анти-Марковниковский продукт). В случае присутствия следов воды в системе полученное соединение гидролизуеться в ацетофенон. Проведение реакции осуществлялось в температурном диапазоне 110-125°C при атмосферном давлении.

В качестве носителей в условиях СВЧ-активации были синтезированы ряд монометаллических и биметаллических образцов МОК подкласса ZIF (Zeolitic Imidazolate Frameworks) - ZIF-8 и ZIF-67. Данные соединения образованы 2-метилимидазолатными линкерами, а также ионами Zn^{2+} и Co^{2+} , соответственно. На полученные МОК были нанесены наночастицы золота. Полученные носители и катализаторы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проект № 075-15-2021-591

**Синтез эфиров малеиновой и фумаровой
кислот окислительным дикарбоксилированием ацетилена**

Проخورов С.А., Жулдызбаева Ж.Н., Ошанина И.В.
МИРЭА – Российский Технологический Университет, Москва, Россия
E-mail: sergej.proxorow98@yandex.ru

Использование каталитических систем на основе анионных комплексов палладия в реакциях с участием СО, ацетилена и воды позволяет получать циклические ангидриды – янтарный ангидрид и малеиновый ангидрид [1]. Введение кислорода в качестве окислителя позволяет изменить селективность процесса в сторону образования малеинового ангидрида (МА) - продукта окислительного карбонилирования ацетилена. Сообщается о селективном образовании малеинового ангидрида в каталитической системе $\text{PdBr}_2\text{-LiBr}$ - PcM – органический растворитель [2]. Добавление в эту систему метанола приводит к образованию диметилмалеата (ДММ), диметилфумарата (ДМФ) и диметилсукцината (ДМС).

Образование нескольких продуктов в одном процессе усложняет технологию и требует использования сложной схемы выделения продуктов и регенерации контактного раствора. Поэтому были изучены факторы, влияющие на процесс изомеризации эфиров малеиновой кислоты в эфиры фумаровой кислоты.

Опыты с добавкой кислоты (HBr) в контактный раствор показали, что селективность образования фумарата увеличивается незначительно. Одновременно увеличивается и селективность образования ДМС. Совместная добавка кислоты и тиомочевины привели к увеличению скорости реакции образования ДММ, эфира пропионовой кислоты, *E,E*- и *Z,Z*- диэфиров муконовой кислоты.

Показано, что основным фактором, определяющим селективность процесса, является концентрация метанола в контактном растворе. Увеличение концентрации метанола приводит к увеличению селективности образования ДММ. Снижение концентрации метанола способствует увеличению количества продуктов изомеризации и продуктов аддитивного карбоксилирования ацетилена. В опытах с содержанием метанола менее 10% основные продукты реакции - ДМФ и ДМС.

Список литературы

- [1] Bruk L.G., Temkin O.N., Oshanina I.V., Kozlova A.R., Vorontsov E.V. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 1995. V. 104. № 1. P. 9-16.
[2] Л.Г. Брук, А.П. Козлова, И.В. Ошанина, О.Н. Тёмкин, О.Л. Калия. // Известия Академии Наук, Серия химическая. 1999. №10. С.1899-1905.

Сравнение реакционной способности алифатических карбоновых кислот C₆ различного строения при этерификации пентаэритритом

Русяков А.А., Емельянов В.В., Иванова Ю.Ф.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: 911rdd@gmail.com

Сложные эфиры пентаэритрита и карбоновых кислот обладают широким спектром физико-химических свойств, что обусловлено наличием 4-х гидроксильных групп в строении многоатомного спирта. Приобретаемые характеристики продуктов имеют широкий диапазон, что диктуется введением в структуру полиола различного количества кислотных фрагментов. Причем, в зависимости от степени замещенности пентаэритрита и различий в структуре карбоновой кислоты, возникает возможность изменять комплекс приобретаемых свойств сложноэфирных продуктов, что способствует возможности применения данных соединений в различных областях промышленности и техники. [1]

В промышленности, в подавляющем количестве, для этерификации пентаэритритом используют фракции жирных кислот, полученных путем окисления парафинов. К сожалению, ввиду большого количества карбоновых кислот, в результате процесса образуется колоссальное количество продуктов (их число достигает нескольких десятков), которые не поддаются четкому контролю, в результате чего целевые продукты обладают «плавающими» характеристиками.

В данной работе проводилась оценка реакционной способности карбоновых кислот C₆ (капроновая, 2-этилбутановая, 2,2-диметилмасляная, 2-метилпентановая, 4-метилпентановая). Эксперименты проводились в открытом реакторе смешения. Для смещения равновесия использовалось мольное соотношение спирт:карбоновая кислота = 1:7-8. Температура реакционной системы поддерживалась путем кипения п-ксилола (в количестве 30% мас. на реакционную систему). Анализ продуктов реакции проводился путем газохроматографического анализа на неполярной неподвижной фазе DB-1. Условия анализа для каждой системы подбирались индивидуально. Процесс проводили в режиме самокатализа. Для каждой реакционной системы, на основе концентрационных зависимостей, определены наблюдаемые скорости накопления тетраэфиров. На основании полученных значений выдвинут ряд реакционной способности карбоновых кислот.

Полученные соединения были выделены и очищены по индивидуальным методикам. Определены температуры кипения, плавления и индексы вязкости для полученных соединений.

Список литературы

[1] Sun L., Zhu L., Xue W., Zeng Z. // Chemical engineering communications. 2020. V. 207. №. 3. P. 331-338.

**Устойчивость и структурообразование водных дисперсий детонационного
наноалмаза в растворах хлорида натрия**

Савельев Д.А., Голикова Е.В., Ермакова Л.Э., Волкова А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st069271@student.spbu.ru

Детонационный наноалмаз (ДНА) представляет собой уникальный материал, обладающий рядом преимуществ, таких как высокая термостабильность, химическая инертность, биосовместимость. Эти свойства делают ДНА перспективным кандидатом для различных биомедицинских применений, таких как доставка лекарств, биосенсоры, оптическая диагностика, тканевая инженерия и терапия рака. Однако для эффективного использования ДНА в биологических системах необходимо обеспечить их устойчивость и однородность в водных средах. Поэтому изучение влияния NaCl на структурообразование и устойчивость водных дисперсий ДНА является актуальной и важной задачей. Проведено исследование устойчивости разбавленных (порядка 10^{10} частиц/см³) и концентрированных (содержание твердой фазы (φ) 0.2 – 5 мас. %) водных дисперсий ДНА в растворах NaCl различной концентрации и pH. Морфология, структура и состав поверхности частиц были изучены методами СЭМ, РФА и РСА, ИК-Фурье спектроскопии, КРС, РФЭС, РФЛА. Установлено, что поверхность частиц различных образцов ДНА гетерогенна, содержит ионогенные карбоксильные и гидроксильные функциональные группы, что и определяет в зависимости от pH знак и величину заряда поверхности, а также дзета-потенциала частиц ДНА в водной дисперсионной среде. Электрокинетические свойства были определены методом лазерного доплеровского электрофореза. Изоэлектрическая точка исследуемых образцов ДНА лежала в диапазоне pH 6 – 7. Для разбавленных гидрозолей ДНА с помощью методов турбидиметрии и динамического рассеяния света определены пороги коагуляции. В рамках классической и расширенной теории ДЛФО проведен расчет энергии парного взаимодействия частиц ДНА с учётом полидисперсности исходного золя и немонолитности первичных агрегатов. Для оценки вклада наличия граничных слоев воды в устойчивость гидрозолей ДНА исследовано влияние температуры на процессы коагуляции. Структурообразование в концентрированных водных дисперсиях ДНА изучено методами вискозиметрии и седиментационного осадка. Установлено, что при увеличении содержания твердой фазы наблюдается смена бесструктурного типа седиментации через смешанный на структурный при $\varphi \geq 1$ мас. %, а также рост вязкости системы, что свидетельствует об образовании периодических коллоидных структур первого рода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00333. Исследования проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

Разработка методики получения цинкового поглотителя с заданным фактором

Сальникова Н.В., Прозоров Д.В., Афинеевский А.В., Смирнов Е.П., Никитин К.А., Смирнов Д.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: nata_salnikova@list.ru

Переработка природного газа протекает через ряд каталитических стадий, в качестве активного компонента катализатора чаще всего используют переходные металлы (никель, медь, железо, хром). Одним из самых сильных каталитических ядов является сера и ее соединения. В настоящее время селективность большинства стадий переработки природного газа близка к теоретически (термодинамически) возможному пределу. Таким образом, необходимо практически полностью исключить дезактивацию катализатора во время эксплуатации, что приводит к достаточно жестким требованиям по содержанию остаточной серы в природном газе. Содержание сероводорода не должно превышать $0,02 \text{ мг/м}^3$, а меркаптановой серы – $0,036 \text{ мг/м}^3$ (это предельные нормы для газа, поступающего на первичный риформинг). Совершенствование технологии получения гранулированного поглотителя сероводорода является, несомненно, актуальной задачей.

Цель работы: подобрать добавку и способ ее введения в цинковый поглотитель, обеспечивающую повышенную механическую прочность при получении гранулята, доказать отсутствие отрицательных влияний выбранной добавки на сероёмкость поглотителя и его эксплуатационные свойства. В работе рассмотрен ряд возможных добавок на основе металлов и их солей, которые сами по себе могут взаимодействовать с сероводородом. В качестве оптимальной добавки выбран гидрокарбонат натрия. Сформован ряд гранулированного хемсордента с различной концентрацией вводимой добавки, подобран способ ее введения в формовочную массу. В качестве исходного оксида цинка применяли оксид, полученный по карбонатной технологии с величиной удельной поверхности порядка $45 \text{ м}^2/\text{г}$. Сформованный гранулят при концентрации гидрокарбоната натрия 2% масс. имеет предел прочности на сжатие около 43 Н. Сформованный гранулят обжигали при температуре 300°C , при этом прочность снижалась до 12 Н. В работе получены основные текстурные характеристики сгранулированного серопоглотителя. Сероёмкость образцов составляет порядка 26%, что соответствует сероёмкости зарубежных промышленных аналогов. Сероёмкость определяли по методике, описанной в работе [1].

Список литературы

[1]. Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В. Промышленный катализ в газохимии. Монография. – Самара: АНО «Издательство СНЦ», 2018 г., 160 стр.

**Об особенностях работы органических ингибиторов коррозии металлов
в условиях воздействия на них микроскопических грибов**

Серебров Е.И.^{1,2}, Сороколетова Н.А.^{1,2}, Беляев С.Н.^{2,3}, Белов Д.В.^{2,3}

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

²Институт прикладной физики РАН им. А.В. Гапонова-Грехова,
Нижний Новгород, Россия

³Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: evgeny.serebrov@gmail.com

Ингибитор коррозии – это химическое соединение, которое уменьшает скорость коррозии металла. Распространенный механизм ингибирования коррозии включает образование покрытия или пленки, которые предотвращают доступ коррозионно-активного компонента среды к поверхности металла.

Для защиты металлов и изделий из них от биологической коррозии микромицетами одним из эффективных способов является обработка поверхности фунгицидными средствами. Современными исследованиями доказана способность микромицетов к образованию биопленки, которая является одним из основных биологических факторов инициирования биокоррозии металлов и сплавов. Поэтому, для достижения максимального защитного эффекта необходимо совместить фунгицидные свойства органического ингибитора коррозии с его способностью к образованию поверхностных адсорбционных комплексов и пленок, обладающих защитным действием. Среди широко применяемых ингибиторов коррозии органической природы известны 8-гидроксихинолин и 1,2,3-бензотриазол. Механизм их действия основан на образовании адсорбционных комплексов на поверхности алюминия и меди соответственно. В условиях воздействия на металл микроскопических грибов может происходить ряд процессов, которые приводят к разрушению поверхностных защитных пленок и вовлечению органических веществ в метаболические циклы микроорганизмов. Целями данной работы было изучение взаимодействия 8-гидроксихинолина и 1,2,3-бензотриазола с поверхностью алюминия и меди, получение встречным синтезом и доказательство строения поверхностных комплексов металлов методами УФ-, ИК- и КР-спектроскопии, рентгенофазовым анализом, установление механизма ингибирования биокоррозии алюминия и меди в условиях воздействия микроскопических грибов. Нами установлено строение адсорбционных комплексов, образующихся на поверхности изучаемых металлов. Поверхностные адсорбционные пленки на алюминии образованы *трис*-(8-гидроксихинолином) алюминия, на меди – веществами, строение которых определяется условиями взаимодействия. Поверхностные адсорбционные пленки на металлах обладают ингибирующим противокоррозионным действием в условиях влияния на них микромицетов.

Способы воспроизводимого приготовления метастабильных полиморфов фенилбутазона

Симдянова А.В., Габдулхаев М.Н., Горбачук В.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: ketovaanastasia565@gmail.com

Скрининг полиморфов лекарственных веществ, а также обнаружение условий, при которых те или иные формы могут быть стабилизированы, являются актуальными задачами фармацевтики [1]. Получение метастабильных полиморфов представляет наибольший интерес из-за их большей биодоступности и большей биологической активности за счет повышенной кинетики растворимости. При этом воспроизводимое приготовление метастабильных полиморфов требует применения сложных процедур с перебором большого числа вариантов. Оптимальным решением этой проблемы является использование твердофазных процессов в бинарных и тройных системах [2]. В настоящей работе показана возможность воспроизводимого приготовления метастабильных α и β полиморфов фенилбутазона (PBZ) (рис. 1), а также обнаружен его новый полиморф. Для этого твердый PBZ или его сольваты были насыщены парами различных растворителей при комнатной температуре. Были подобраны вещества, пары которых при последовательном насыщении приводят к изменению упаковки PBZ с образованием метастабильных полиморфов. Физико-химические свойства метастабильных полиморфов, полученных предложенным способом, были охарактеризованы с помощью ряда физических методов.

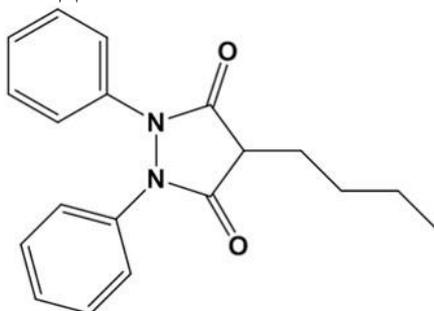


Рис. 1. Структура фенилбутазона.

Полученные результаты могут быть использованы при скрининге полиморфов и производстве лекарственных веществ.

Список литературы

- [1] Gataullina K. V., Buzyurov A. V., Nagrimanov R. N., Mukhametzyanov T. A., Ziganshin M. A., Solomonov B. N., Schick C. // *Cryst. Growth Des.* 2023. V. 23. P. 7109-7118.
- [2] Gabdulkhayev M. N., Ziganshin M. A., Buzyurov A. V., Schick C, Solovieva S. E., Popova E. V., Gubaidullin A. T., Gorbachuk V. V. // *CrystEngComm.* 2020. V. 22. P. 7002-7015.

Влияние структуры производных тетрафенилпорфирина на их спектральные свойства в растворе хлороформа

Скобеев Д.А.^{1,2}, Кулёв В.А.^{1,2}, Смирнова А.И.², Усольцева Н.В.²

¹Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: br1ngo@mail.ru

Порфирины – тетрапирольные макроциклические соединения, обладающие расширенной системой сопряжения, благодаря которой они интенсивно поглощают свет в видимой области. Данные соединения являются синтетическими аналогами гема и хлорофилла, которые являются эффективными природными переносчиками малых молекул (например, O₂, CO₂) и катализаторами.

Были изучены спектральные свойства (поглощение в UV-Vis области) четырех производных тетрафенилпорфирина (рис. 1а) в растворе хлороформа. Обнаружено, что при облучении растворов на длине волны 423 нм у соединений **III** и **IV** наблюдается изменение спектра поглощения (рис. 1б): происходит батохромный сдвиг полосы Soret на 30 нм, исчезают Q полосы и появляется новая полоса при 690 нм. У соединений **I** и **II** подобный эффект не наблюдается.

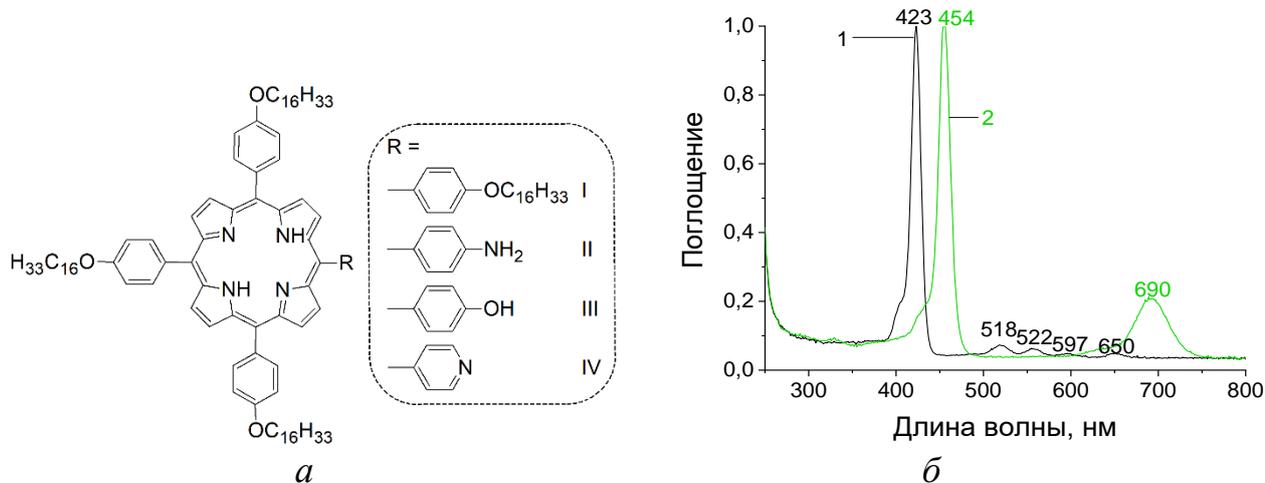


Рис. 1. а) Структурные формулы исследуемых порфиринов, б) спектры поглощения порфирина **III** в CHCl₃ до (1) и после (2) возбуждения на длине волны 423 нм

Изменение спектров поглощения может быть вызвано протонированием молекул порфирина [1] вследствие того, что при облучении раствора определённой длиной волны происходит разрушение молекул хлороформа с высвобождением хлороводорода (HCl). Обсуждаются причины разной чувствительности к содержанию HCl в растворе у исследуемых соединений. Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (грант № FZZM-2023-0009).

Список литературы

[1] Иванова Ю.Б., Пуховская С.Г., Шорохова Т.В., Хрушкова Ю.В., Плотникова А.О., Любимцев А.В., Сырбу С.А. // Ж. Общ. Химии. 2021. Т. 91. № 5. С. 711-719.

Эффективность извлечения глицерина в процессах производства биодизеля с помощью глубоких эвтектических растворителей

Смирнов А.А., Кузьменко П.М., Самаров А.А., Тойкка М.А.
*Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: a.a.smirnov97@yandex.ru*

В настоящее время интерес к производству биодизельного топлива стимулирует проведение исследований, направленных на поиск новых способов его получения и очистки. Одним из перспективных направлений является использование глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) в качестве экстрагентов при очистке биодизеля. В частности, для удаления глицерина как побочного продукта при производстве биодизельного топлива из природных масел [1-2].

В данной работе была проведена оценка эффективности извлечения глицерина из модельных систем биодизельного топлива с помощью ГЭР (хлорид холина (ChCl) : глицерин (Gl)). В качестве модельных систем были исследованы смеси сложный эфир – метанол – глицерин в соотношении 3:2:1 (по молям) соответственно. При синтезе сложных эфиров, используемых в качестве биодизельного топлива, из растительных масел данные продукты получаются при таком соотношении. Для изучения были выбраны следующие сложные эфиры: метилбутаноат, метилгексаноат, метилоктаноат, метилдеcanoат и метиллаурат. Модельные системы интенсивно перемешивали с ГЭР (хлорид холина/глицерин) в течение двух часов. Затем после наступления фазового равновесия проводили количественный анализ полученных фаз методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что ГЭР (ChCl:Gl) обладает хорошей экстрагирующей способностью для данных систем. Кроме того, потери сложного эфира при экстракции являются незначительными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 20-73-10007, <https://rscf.ru/en/project/20-73-10007/>).

Список литературы

- [1] Abbott, A., Cullis, P., Gibson, M., Harrisa, R., Raven, E. // Green Chem. 2007. Т. 9. С. 868-872.
[2] Hayyan, M., Mjalli, F., Ali Hashim, M., AlNashef, I. // Fuel Proc. Tech. 2010. Т. 91. № 1. С. 116-120.

Контроль текстурных свойств подложки катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для процессов восстановления различных классов органических соединений

Смирнов Е.П., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Никитин К.А., Сальникова Н.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: smirnov12egor@mail.ru*

Промышленная химия на 90% основана на каталитических процессах. Катализаторы традиционно представляют из себя переходные металлы и их оксиды, нанесенные на подложку. Подложка выполняет следующие основные задачи: увеличение дисперсности металла, увеличивает площадь удельной поверхности, придает механическую прочность катализаторам. Как правило, в промышленности в качестве подложки для катализатора использует различные модификации оксида алюминия.

Цель настоящей работы заключалась в установлении принципиальной возможности использования механохимической обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для тонкого регулирования основных текстурных свойств носителя катализатора процессов гидрирования, содержащих углеродные связи. В качестве исходного сырья для подложки катализатора использовали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с величиной удельной поверхности 64 м²/г производства ООО «Щелковский катализаторный завод». Механохимическую обработку проводили в шаровой вибромельнице. Параметры обработки: 50 Гц, соотношение мелющих тел к обрабатываемому материалу по массе составляет 1 к 6, в качестве мелющих тел используются корундовые шары с диаметром 14 мм. Время активации составляло от 1 минут до 30 минут. Полученные образцы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследовались с помощью низкотемпературной адсорбции азота, растровой электронной микроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. На основе полученного носителя были синтезированы никелевые катализаторы, активность которых определялась в реакции восстановления соединений содержащих кратную углеродную связь. В качестве показателя активности использовали скорость реакции при низких степенях превращения до 0,1. Кинетический эксперимент проводили в статических условиях, жидкой фазе, реакторе периодического действия при атмосферном давлении водорода и температуре 300К. Экспериментально доказано, что с помощью механообработки, возможно, контролировать величины площади удельной поверхности и пористость и, следовательно, активность катализатора. Варьируемое время обработки с 1 до 30 минут возможно тонко регулировать величину удельной поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 92 до 59 м²/г.

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.

Спектроскопия ЯМР в установлении кинетических характеристик процессов создания композитных материалов

Соборнова В.В., Белов К.В., Ходов И.А.

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

E-mail: vvs@isc-ras.ru

Создание композитных материалов на основе пористых сред представляет собой активно развивающееся направление в современной физической и медицинской химии. Такие композиты выполняют функцию современных систем доставки лекарств или форм с заданным действием. Несмотря на актуальность этого направления, наличие известных физико-химических методов для оценки параметров кинетики сорбции порошков ограничено, поскольку основное внимание уделяется исследованию сорбционных свойств тонких пленок.

В данной работе представлена комплексная методика, основанная на применении современных методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для изучения кинетики сорбции сверхкритического диоксида углерода (scCO_2) в полимерную матрицу [1]. В качестве сорбента использовался полиметилметакрилат (ПММА), широко применяемый в различных областях промышленности, включая медицинскую и фармацевтическую.

Выбор сорбата пал на один из распространенных растворителей, используемых в современной "зеленой" фармацевтической химии – scCO_2 . Методика основана на применении методов ЯМР спектроскопии, что позволяет провести количественную оценку характеристик сорбции scCO_2 полимерной матрицей ПММА. Разработанная методика также способна определить наличие и количественные характеристики параллельно протекающего процесса набухания, что является важной составляющей технологических схем при использовании пористых материалов, таких как ПММА в качестве носителя.

Методика успешно применена для изучения сорбции композитного материала аэрогеля, импрегнированного мефенамовой кислотой [2]. Кроме того, ее модификация позволила оценить кинетику высвобождения катиона металла в порфириновом композитном материале [3].

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

Список литературы

- [1] Sobornova V.V., Khodov I.A. et. al. // *Polymers*. 2022. 14(23). art. no. 5332.
- [2] Khodov I.A., Sobornova V.V. et. al. // *International Journal of Molecular Sciences*. 2023. 24(8). art. no. 6882.
- [3] Sobornova V.V., Mamardashvili N.Z. et. al. // *Inorganica Chimica Acta*. 2023. 556. art. no. 121638.

Получение тонкопленочных полимерных композитов, содержащих перовскитные нанокристаллы

Степанова У.А., Королева Т.В., Рунина К.И., Мурадова А.Г.
 «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»
 Москва, Россия
 E-mail: *uljana_stepanova@mail.ru*

Перовскитные нанокристаллы состава $CsPbX_3$ (где $X = Cl, Br, I$) обладают отличными фотolumинесцентными свойствами, такими как узкий пик фотolumинесценции, высокий квантовый выход, настраиваемая ширина запрещенной зоны. Однако для них существует проблема нестабильности под воздействием тепла, влаги и непрерывного облучения, что накладывает ограничения на их применение. Одним из способов повышения стабильности перовскитных нанокристаллов в условиях окружающей среды – это введение данных частиц в полимерную матрицу и создание полимерных нанокомпозитов на их основе [1].

Перовскитные нанокристаллы состава $CsPbX_3$ (где $X = Cl, Br, I$) были получены методом горячей инъекции. Тонкопленочные нанокомпозиты были получены на основе полиметилметакрилата (ПММА) методом прямого введения частиц в матрицу. Фотolumинесцентные свойства исследовались с помощью спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22. Максимумы спектров фотolumинесценции для образцов состава $CsPb(Cl/Br)_3$, $CsPbBr_3$, $CsPb(Br/I)_3$ располагались на длинах волн 452 нм, 525 нм и 575 нм соответственно. Было исследовано изменение фотolumинесцентных свойств перовскитных нанокристаллов при введении их в матрицу (рис.1). После введения частиц в матрицу для нанокристаллов $CsPb(Cl/Br)_3$ интенсивность фотolumинесценции возросла на 70 % и 90 % по сравнению с бромидными и йодидными нанокристаллами соответственно.

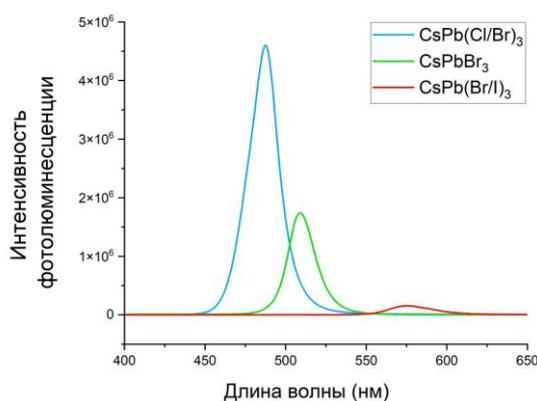


Рис. 1 Спектры фотolumинесценции тонкопленочных нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих перовскитные НК $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br, I$)

Список литературы

[1] Wei, Y., Cheng, Z., Lin, J. // Chemical Society Reviews. 2019. Т. 48, С. 310-350.

Исследование условий гидратообразования этана для оценки возможности выделения его из природного газа

Степанова Е.А., Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н., Кудрявцева М.С.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: stepanova.k1999@mail.ru

В настоящее время в технологическом процессе переработки природного газа этан, по большей части, находится во фракции вместе с метаном (идет на сжигание или подается по магистральному трубопроводу). Оба этих компонента являются легкими углеводородами с очень низкими температурами испарения. Это свойство не позволяет эффективно разделять метан и этан с использованием традиционных низкотемпературных методов (конденсация, сепарация, адсорбция), так как будет сопровождаться низкой степенью извлечения компонентов и высокими энергетическими затратами. Перечисленные недостатки существующих методов разделения ведут к поиску новых решений для выделения этана, что является важной задачей газовой промышленности

Предложенный метод газогидратной кристаллизации может являться эффективным способом для разделения этих компонентов, так как они имеют разную энергию адсорбции для образования газогидратной структуры. Цель работы: исследование условий диссоциации газовых гидратов этана и метана для подбора условий проведения процесса разделения.

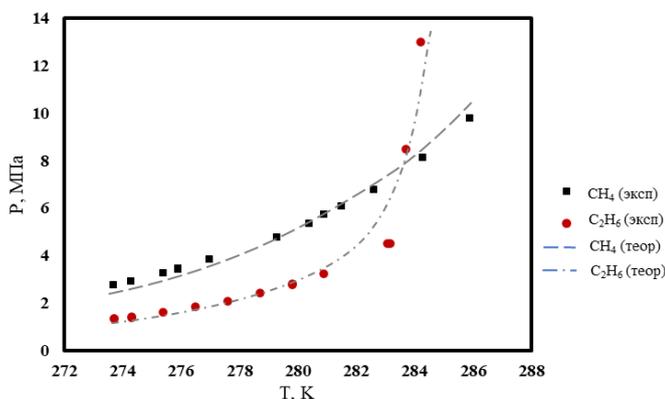


Рис. 1. Экспериментальные и теоретические давления диссоциации для метана и этана

Из рисунка видно, что этан образует газовые гидраты при более низких давлениях (на 2-3 МПа ниже) для температур 283 К и при более высоких давлениях для температур выше 284 К. Из полученных результатов можно сделать следующие выводы: 1) Этан и метан, действительно, имеют разные условия гидратообразования, что может быть использовано как метод для разделения легких углеводородов; 2) При работе с температурами в диапазоне 273-283 К использование давлений процесса от 1 до 5 МПа ведет к тому, что в газогидратную фазу, по большей части, будет сорбироваться этан.

Выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №22-79-10222)

Систематический поиск и исследование кристаллов суперпротонников

Тимаков И.С., Гребенев В.В., Коморников В.А.
 ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН, Москва, Россия
 E-mail: i.s.timakov@gmail.com

Изучение кристаллов-суперпротонников актуально как для решения фундаментальных научных проблем, так и с точки зрения их практического применения. Одной из основных задач исследования суперпротонников семейства $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ (где $M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$) является установление связи между составом, атомной структурой и физическими свойствами кристаллов. Практическая же значимость обусловлена перспективами их применения в качестве материалов для электрохимического оборудования.

С точки зрения исследований протонного транспорта представляет интерес изучение возможности модификации систем водородных связей и ее влияние на суперпротонные фазовые переходы в частности. Ранее было показано, что частичная замена катионов или анионов в кристалле может привести к существенному изменению их физико-химических свойств, включая изменение кинетики и температуры формирования проводящей фазы. В настоящей работе представлены результаты поиска новых соединений данного семейства, для чего был исследован ряд четырехкомпонентных водно-солевых систем (рис. 1).

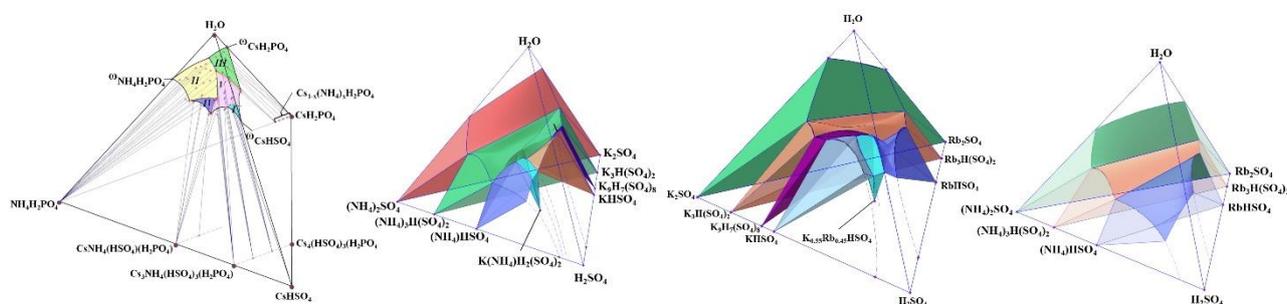


Рис. 1. Фазовые диаграммы исследованных систем

Фазы, представляющие особый интерес, были получены в виде крупных монокристаллов и исследованы целым комплексом физико-химических методов анализа, таких как рентгеноструктурный анализ, дифференциально сканирующая калориметрия, микроскопия в поляризованном свете и т.д.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Калориметрическое исследование внутримолекулярного переноса электрона в комплексах переходных металлов

Ткачук А.И., Смирнова Н.Н., Сологубов С.С., Маркин А.В.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: raygelion9@gmail.com*

Основой для создания молекулярных устройств являются системы, обладающие бистабильностью – способностью молекул существовать в двух разных электронных состояниях под влиянием внешних воздействий. Перспективными примерами таких переходов являются спин-кроссовер (индуцированное внешним воздействием изменение спиновой мультиплетности металла) и редокс-изомерия (явление внутримолекулярного переноса электрона лиганд–металл в комплексах металлов, для которых существуют два устойчивых валентных состояния), впервые обнаруженные в начале 1990-х гг. в кристаллах *орто*-семихиноновых комплексов кобальта. Было показано, что при внешнем воздействии вызывается смещение равновесия взаимопревращения изомеров, различающихся по структуре, валентному и спиновому состояниям металла и лигандов. Уникальные физико-химические свойства комплексов, связанные с существованием различных валентных таутомерных форм, в настоящее время определяют прогресс в области создания перспективных материалов для микроэлектроники. Методом прецизионной адиабатической калориметрии определены термодинамические свойства бистабильных комплексов переходных металлов в области 6–350 К. Экспериментально определены температурные зависимости теплоемкостей соединений. Выявлен обратимый внутримолекулярный перенос электрона металл–лиганд; определены его термодинамические характеристики (температурный интервал, температура перехода, энтальпия перехода, энтропия перехода); проанализированы значения величин в зависимости от структуры и состава комплексов. Изучена природа фазовых переходов, сопровождающих внутримолекулярный перенос электрона, методами ЭПР-спектроскопии и магнетохимии. Определен комплекс термодинамических функций соединений для области от $T \rightarrow 0$ до 350 К. Проведена обработка теплоемкости ($T < 50$ К) с использованием мультифрактальной модели. Совместное обсуждение термодинамических данных, ЭПР-спектров, магнитных свойств и данных рентгеноструктурного анализа позволили установить практически важные зависимости типа «термодинамическое свойство – состав», которые впоследствии будут использоваться для прогнозирования физико-химических свойств новых бистабильных комплексов переходных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0025) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-1369.2022.4).

Влияние стабилизирующих лигандов на физико-химические свойства халькогенидных квантовых точек CdTe/CdS/ZnS

Трошкина Н.Н., Новикова С.А., Сидоров Е.А., Грибова Е.Д.
Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия
E-mail: tnn.18@uni-dubna.ru

Квантовые точки (КТ) привлекают все больше внимания у научного сообщества благодаря возможности контроля оптических характеристик путем изменения размера КТ и стабилизирующего лиганда.

Существенную роль в синтезе КТ играют свойства стабилизирующих лигандов, оказывая влияние как на стадии зарождения, так и на стадии роста наночастиц. На поверхности КТ во время синтеза образуются поверхностные дефекты, с увеличением относительной площади поверхности значительно увеличивается влияние на свойства наночастицы по сравнению с объемными материалами. Поверхностная пассивация подавляет влияние поверхностных оборванных связей на КТ и изменяет их электронные свойства [1].

В данном исследовании были синтезированы многослойные халькогенидные CdTe/CdS/ZnS КТ в водной среде с использованием различных лигандов и исследованы их свойства. В качестве стабилизирующих лигандов были выбраны МПК, ТГК и L-cys, которые в предыдущих исследованиях показали лучший результат при синтезе CdTe КТ [2]. Исследование оптических свойств CdTe/CdS/ZnS КТ продемонстрировало, что интенсивность и квантовый выход КТ, покрытых МПК намного выше, чем у КТ, покрытых ТГК и L-cys. При этом CdTe/CdS/ZnS КТ с МПК показали высокую интенсивность и узкий пик флуоресценции, лучший квантовый выход и стабильность в течении длительного времени. Размерные характеристики определяли методами динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии. Синтезированные CdTe/CdS/ZnS КТ с МПК обладают узким распределением по размерам, диаметр которых около 15-17 нм. Однако по данным ПЭМ CdTe/CdS/ZnS КТ имеют не сферическую, а пирамидальную форму, что может быть связано с медленным наращиванием дополнительных полупроводниковых слоев в условиях водного коллоидного синтеза.

Таким образом, наиболее подходящими свойствами для использования в биоанализе в качестве меток обладают халькогенидные КТ с МПК в качестве лиганда.

Список литературы

- [1] Jain S., Bharti S., Bhullar G.K., Tripathi S.K. //Journal of Luminescence. 2020. V. 219. P. 116912.
[2] Novikova S., Gribova E.D., Andreev E.V., Gladyshev P., Kalganova N.V., Ibrahim M.A. //Egyptian Journal of Chemistry. 2019. V. 62. P. 6-7.

Фазовые равновесия и кинетика нуклеации/роста гидратов метана и диоксида углерода в водных растворах диметилсульфоксида

Тулегенов Т.Б.¹, Мендгазиев Р.И.¹, Стопорев А.С.^{1,2}, Истомина В.А.^{1,3},
Семенов А.П.¹

¹*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия*

²*Казанский федеральный университет, Казань, Россия*

³*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

E-mail: tulegenov08@list.ru

Образование гидратов препятствует нормальной работе систем добычи и транспортировки углеводородов, а также может привести к экономическим потерям и проблемам, связанным с безопасностью технологических процессов [1,2]. В связи с этим разработка методов предотвращения образования газовых гидратов является важной и актуальной научно-технической проблемой для нефтегазовой отрасли. В данной работе мы изучали ингибирующую активность диметилсульфоксида (ДМСО) по отношению к гидратам метана и диоксида углерода.

Были получены новые экспериментальные данные по термобарическим условиям трехфазного равновесия V-L_w-H газ–водный раствор–газовый гидрат для систем CH₄–H₂O–ДМСО и CO₂–H₂O–ДМСО в широком диапазоне концентраций ингибитора (0–55% мас. для CH₄ и 0–50 %мас. для CO₂) и давлений (3–13 МПа для CH₄ и 1–4,5 МПа для CO₂). В результате экспериментов были получены зависимости снижения равновесной температуры гидрата метана и диоксида углерода от массовой и мольной доли ДМСО в водных растворах. Антигидратную активность ДМСО сравнивали с другими неионными термодинамическими ингибиторами.

Далее мы исследовали влияние ДМСО на кинетику нуклеации и роста гидратов CH₄ и CO₂ с помощью установки RCS6 (PSL Systemtechnik). Полученные результаты свидетельствуют о двойной роли ДМСО, который может быть, как кинетическим промотором, так и кинетическим ингибитором образования газовых гидратов, в зависимости от концентрации в водном растворе. Одновременно диметилсульфоксид понижает равновесную температуру гидратов метана и диоксида углерода, т.е. является ингибитором газовых гидратов термодинамического действия. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №20-79-10377).

Список литературы

- [1] Sloan E.D., Koh C.A. // Clathrate hydrates of natural gases. Third edition. Boca Raton–London–New York: CRC Press, 2007. 730 p.
- [2] Истомина В. А., Квон В. Г. // Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. Москва: ООО ИРЦ Газпром, 2004. 506 с.

**Химическая модификация лигноцеллюлозного отхода переработки
древесной зелени ели**

Ушаков Н.В., Мартакова Ю.В., Удоратина Е.В.

*Институт Химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН,
Сыктывкар, Россия*

E-mail: ushakov-nv@chemi.komisc.ru

Проведено комплексное физико-химическое исследование отхода эмульсионной экстракции древесной зелени ели *Picea abies*, полученного при производстве товарного биопрепарата «Вэрва-ель» (НПО Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН). Определён компонентный состав отхода, в котором преобладающими высокомолекулярными компонентами являются целлюлоза и лигнин с массовыми долями 36 и 29% соответственно.

Кислотным гидролизом из постэкстракционного отхода получены лигноцеллюлозные порошковые материалы. Реакцией этерификации – лигноцеллюлозные карбоксиметилпроизводные. Методами ИК-Фурье спектроскопии, растровой электронной микроскопии, термогравиметрии, рентгенофазового анализа исследованы физико-химические, структурно-химические и морфологические изменения, происходящие при модифицировании исходного лигноцеллюлозного материала.

Полученные сведения имеют значимость в области поиска альтернативных источников лигноцеллюлозы, основы ценных продуктов химического, сельскохозяйственного назначения, и решения проблемы рационального использования древесных отходов, и, в частности, древесной зелени хвойных растений.

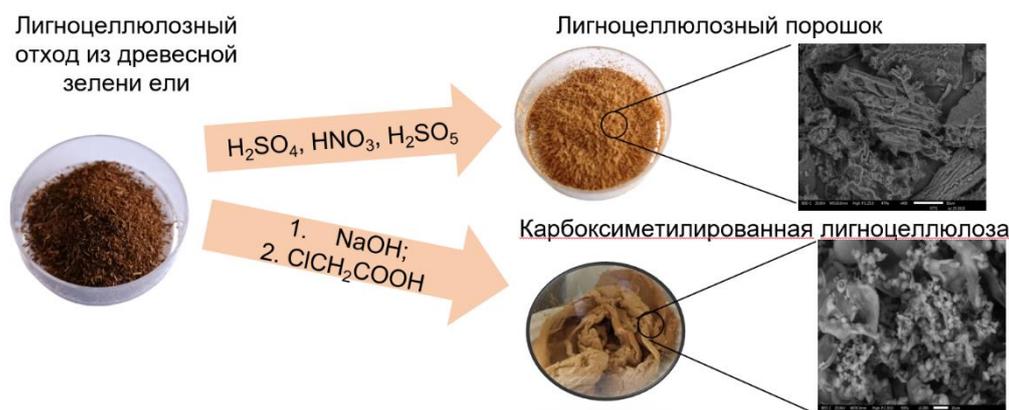


Рис. 1. Схема получения лигноцеллюлозных материалов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20091, <https://rscf.ru/project/21-73-20091/>).

Новый фенольный антиоксидант – сложный эфир двухосновной карбоновой кислоты и 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилового спирта

Фетисов Д.А., Красных Е.Л., Канашин А.С.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: fetis.dim@gmail.com

Радикально-цепное окисление под действием кислорода воздуха и температуры – одна из основных причин ухудшения свойств пластмасс, резин, смазочных материалов и топлив. С целью замедления окислительного процесса для основных углеводородных структур на стадии производства вводятся антиоксиданты, способные реагировать с образующимися свободными радикалами [1]. Наиболее распространёнными соединениями, используемыми для данных целей, являются пространственно-затруднённые фенолы – фенольные молекулы с различными заместителями [2].

Одними из перспективных соединений для использования в отечественной химической промышленности могут стать фенольные антиоксиданты на основе 2,6-ди-трет-бутилфенола, формальдегида и двухосновной карбоновых кислот.

В ходе работы был синтезирован промежуточный продукт – 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензиловый спирт, который в дальнейшем был использован для получения сложных эфиров двухосновных кислот (малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой). Синтез сложных эфиров проводился в среде растворителя в режиме самокатализа. Применение гомогенных катализаторов осложняется побочной реакцией димеризации 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилового спирта. Для контроля состава реакционных смесей применялся метод газовой хроматографии.

Выделение полученных соединений проводилось методом перекристаллизации из растворителей.

Для синтезированных образцов были определены:

- ИК-спектры сложных ди-эфиров, подтверждающие их структуру;
- температуры плавления;
- индексы удерживания веществ на неполярной фазе DB-1 с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Список литературы

[1] Jia T., Zhao M., Pan L., *et al.* // *Chemical Engineering Science*. 2022. V. 247. P. 117056.

[2] Li J., Si Z., Wang S., *et al.* // *Energy Reports*. 2023. V. 9. P. 159-166.

Калориметрическое исследование амлодипина безилата

Хлебодарова М.А., Сологубов С.С., Маркин А.В.

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

E-mail: hlebodarowa.maria@yandex.ru

Амлодипина безилат (CAS # 111470-99-6) – гипотензивное средство, блокатор кальциевых каналов (снижает трансмембранный переход ионов кальция в гладкомышечные клетки сосудов). Он оказывает антиатеросклеротическое и кардиопротекторное действие при ишемической болезни сердца, не вызывая при этом резкого снижения артериального давления, а также проявляет антиангинальную активность [1]. Структурная формула амлодипина безилата представлена на рис. 1. Он существует в форме рацемата, поскольку молекула содержит один хиральный атом углерода. Амлодипин ($C_{20}H_{25}ClN_2O_5$) эффективен в качестве свободного основания, однако на практике его применяют в виде солей (безилат – соль бензолсульфоновой кислоты $C_6H_5SO_3H$) для улучшения биодоступности лекарственных веществ.

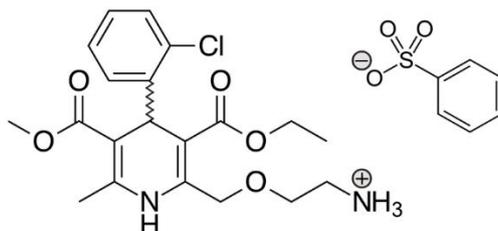


Рис. 1. Молекулярная структура амлодипина безилата $[C_{20}H_{26}ClN_2O_5]^{\oplus}[C_6H_5SO_3]^{\ominus}$

В работе проведено исследование термической устойчивости фармацевтической субстанции амлодипина безилата методом термогравиметрического анализа (ТГА) в температурной области 300–550 К. Впервые методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии определена теплоемкость амлодипина безилата в температурном интервале области 5–350 К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции (энтальпия, энтропия, функция Гиббса) амлодипина безилата для области от $T \rightarrow 0$ до 350 К. Полученные результаты необходимы для развития приоритетных направлений здравоохранения в Российской Федерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0025) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-1369.2022.4).

Список литературы

[1] Ananchenko G., Novakovic J., Lewis J. // Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology. **2012**. V. 37. P. 31–77.

Лекарственные соединения на границе раздела фаз липид-вода: исследование структуры молекул и межмолекулярных взаимодействий методами ЯМР

Ходов И.А., Белов К.В.

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

E-mail: iakh@isc-ras.ru

Получение информации о структуре, конформационной подвижности и локализации лекарственных соединений в клеточной мембране является ключевым этапом для понимания их биологического воздействия. Несмотря на акцент современных исследований на конформационном состоянии липидной мембраны в присутствии малых молекул лекарственных соединений, более фундаментальным аспектом является характеристика структуры самих молекул лекарств на границе раздела фаз липид-вода. В данной работе представлены результаты исследования молекул лекарственных соединений с использованием ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^2H , ^{31}P и NOESY. Особое внимание уделено характеристикам связывания, локализации [1,2] и конформационного состояния молекул [3] на границе раздела фаз. Кроме того, обобщены последние достижения методов физической химии, включая спектроскопию ЯМР, в контексте анализа структуры и распределения малых молекул в модельной липидной мембране фосфатидилхолина (POPC) (см. Рисунок 1).

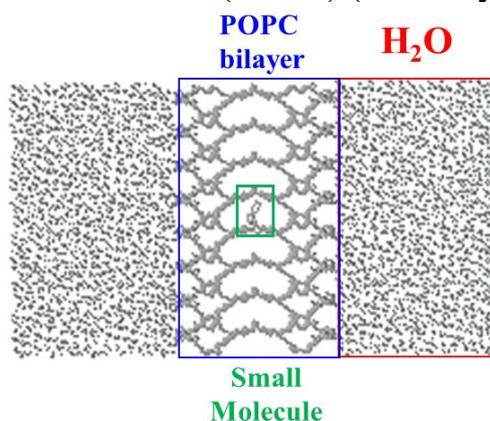


Рисунок 1. Модель бислоя POPC с локализованной молекулой в воде

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 24-23-00318, 2023-2024).

Список литературы

- [1] Khodov I.A., Nikitina L.E. et. al. // Journal of Molecular Liquids. 2020. 301. art. no. 112366.
- [2] Khodov I.A., Musabirova G.S. et. al. // Journal of Molecular Liquids. 2022. 367. art. no. 120502.
- [3] Khodov I.A., Belov K.V. et. al. // Membranes. 2023. 13(6). art. no. 607.

Физико-химические свойства микроэмульсий в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло - эфирное масло куркумы – масло кокоса – вода

Черякова Е.И., Нгуен Хю Тунг, Мурашова Н.М.

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

E-mail: cheryakova_kate@mail.ru

К микроэмульсиям принято относить однородные, прозрачные, термодинамически стабильные наноструктурированные системы, которые содержат различные количества масел, поверхностно-активных веществ и воды. В качестве поверхностно-активного вещества для получения микроэмульсий, был использован природный фосфолипид – лецитин. Лецитин способен полностью усваиваться в организме человека, он является важным компонентом клеточных мембран. Преимуществом микроэмульсий на основе лецитина является низкая токсичность, биосовместимость, а также возможность включать как водорастворимые, так и маслорастворимые компоненты. Ранее в качестве носителя лекарственных веществ были предложены микроэмульсии, содержащие лецитин, олеиновую кислоту, вазелиновое масло, растительные и эфирные масла и воду [1]. Целью данной работы было изучение физико-химических свойств микроэмульсий в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – эфирное масло куркумы – масло кокоса – вода.

Была изучена солюбилизация воды в микроэмульсиях, содержащих различные количества лецитина и олеиновой кислоты. Установлено, что в микроэмульсию лецитина, содержащую масло кокоса, можно ввести не менее 3,6 мас.% воды при содержании лецитина 20 % в органической фазе микроэмульсии и не менее 1,4 мас.% воды при 10 мас.% содержании лецитина. Мольное отношение олеиновой кислоты и лецитина, а также концентрация эфирного масла куркумы не оказывает значительного влияния на максимальное содержание воды в микроэмульсии. На фазовой диаграмме системы лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло - эфирное масло куркумы – масло кокоса – вода при мольном соотношении [олеиновая кислота] : [лецитин] = 0,6 была определена область существования микроэмульсии; она значительно уже, чем с маслом другого тропического растения гака. Продемонстрирована устойчивость микроэмульсий к нагреванию до 60 °С и последующему охлаждению, а также к замораживанию и оттаиванию: гидродинамический диаметр капель составлял величины 7 – 9 нм и практически не менялся. Вязкость микроэмульсий составляла величины 0,06 – 0,08 Па·с при 25 °С и 0,04 – 0,05 Па·с при 37 °С.

Полученные результаты будут полезны при дальнейшей разработке микроэмульсий лецитина для применения в медицине и косметике.

Список литературы

[1] Мурашова Н.М. // Коллоидный журнал. 2023. Т.85. №5. С.629-640.

Влияние поверхностно-активных веществ на колористическую концентрацию и цветовые характеристики пигмента желтого 2К в полном тоне и в разбеле оксидом титана

Швец М.Е., Кровякова Е.И.

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

E-mail: shvetsmary03@gmail.com

Пигмент желтый 2К (yellow 13) — органический азокраситель, применяющийся в лакокрасочной, полимерной, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. Целью данной работы является изучение влияния различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на колористическую концентрацию и цветовые характеристики изучаемого кристаллического вещества в полном тоне (п.т.), а также в разбеле оксидом титана в соотношении 1:9. В работе изучены добавки, относящиеся к различным классам поверхностно-активных веществ. Применение ПАВ в синтезе пигмента способствует росту кристаллов, размеры которых влияют на цветовые характеристики [1].

Введение поверхностно-активных веществ осуществлялось в процессе синтеза в раствор азосоставляющей, перед стадией выкисления, так как именно стадия сочетания является важнейшей в процессе роста кристаллов азокрасителя. Количество вводимых ПАВ рассчитывалось как 2% по массе от массы суспензии пигмента желтого 2К. Исследование колористической концентрации и колористических свойств осуществлялось на спектрофотометре «Munsell ColorChecker» по программе расчета цветовых характеристик пигмента и допустимых отклонений по оттенку ΔH , светлоте ΔL , чистоте ΔC в системе CIE Lab. Данные приведены в таблице 1. (табл.1).

Таблица 1. Результаты измерений.

Класс ПАВ	Наименование	Условия	ΔL	ΔC	ΔH	Концентрация
Катионное	Триэтаноламин	п.т	-0,4	0,07	-1,2	103,8
		1:9	-0,09	-1,1	0,08	96
Неионогенное	Неонол	п.т	-1,2	-2,1	-3,1	100
		1:9	-0,4	-1,6	-1,2	96
Амфотерное	Кокамидопропилбетаин	п.т	-1,1	-2,1	-1,5	99,8
		1:9	-0,7	-6,2	0,5	81,7
Анионное	Олеиновая кислота	п.т	0,2	1,6	0,1	108
		1:9	0,4	1,0	-0,2	101,6
Смесь анионного и катионного	Триэтаноламин +олеиновая кислота	п.т	-0,6	-0,7	-0,8	102
		1:9	-0,3	1,4	-0,6	108,5

Список литературы

[1] Gueli, A. M., Bonfiglio, G., Pasquale, S., & Troja, S. O. (2016). Effect of particle size on pigments colour. *Color Research & Application*, 42(2), 236–243.

Синтез и исследование поверхностной активности и самоорганизации амфифильных стереорегулярных циклосилоксанов

Шкинёв П.Д.¹, Дроздов Ф.В.¹, Крылов Ф.Д.¹, Манохина Е.А.², Анисимов А.А.², Щеголихина О.И.², Музафаров А.М.^{1,2}

¹*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

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

E-mail: shkinev@ispm.ru

Амфифильные вещества различной природы и строения имеют применение практически в каждой сфере деятельности человека, поэтому была и всегда будет актуальной задача по созданию, изучению и поиску их новых применений. Помимо всех прочих силоксановые ПАВ нашли широкое применение, благодаря своим уникальным поверхностно-активным свойствам. В ходе данной работы на основе ранее полученных и отработанных в ИНЭОС РАН методик [1-2] темплатного синтеза стереорегулярных металлоциклосилоксанов был проведен синтез представительного ряда амфифильных стереорегулярных органоциклосилоксанов с фенильными заместителями при атоме кремния. Исследование монослоев данных соединений с использованием ванны Ленгмюра и их визуализация с помощью микроскопии под углом Брюстера позволили выявить ряд зависимостей самоорганизации стереорегулярных циклосилоксанов от их размеров, наличия спейсера между гидрофильной группой и силоксановым кольцом и их стереорегулярности (полностью стереорегулярный или трис-цис/ трис-транс). Методом многократного сжатия монослоев была выявлена зависимость склонности образования межмолекулярных связей в монослое от размера цикла. Исследование равновесного давления растекания амфифильных стереорегулярных циклосилоксанов подтвердило зависимость термодинамически стабильного состояния монослоя от наличия спейсера между силоксановым кольцом и гидрофильной группой и от стереорегулярности цикла (полностью стереорегулярный или трис-цис/ трис-транс). Также были отработаны методы функционализации и дальнейшей модификации стереорегулярных циклосилоксанов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (РНФ № 22-13-00459)

Список литературы

- [1] O.I. Shchegolikhina, Y.A. Pozdnyakova, Y.A. Molodtsova et al.// Inorg. Chem. 2002. V41. №25. p.6892–6904
[2] C. Zucchi, M. Mattioli, A. Cornia, et al.// Inorganica Chimica Acta. 1998. V280. I 1–2. p.282-287

Исследование равновесия жидкость-жидкость для системы бутиллактат – молочная кислота – вода

Шорина Е.А., Красных Е.Л., Ямщикова Ю.Ф.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: kinterm@samgtu.ru

В последние годы набирает популярность «зелёная» химия. В данном направлении используют возобновляемые источники сырья и заменяют традиционные органические растворители на биоразлагаемые. В качестве высокоэффективных «зелёных» растворителей применяют сложные эфиры молочной кислоты. Для оптимизации процессов получения эфиров требуется массив прецизионных термодинамических данных, которых в настоящее время недостаточно. Особенно в этом нуждаются системы этерификации с ограниченной растворимостью, такие как взаимодействие молочной кислоты с бутанолом нормального строения. В данной работе была исследована тернарная система молочная кислота – вода – бутиллактат. На рис. 1 представлен график фазового равновесия жидкость-жидкость при 25⁰С и атмосферном давлении. Растворимость молочной кислоты в данной смеси не превышает 18% мас. Был обнаружен опалесцирующий эффект в одной из участках бинадали, который обусловлен приближением к критической точке исследуемой смеси.

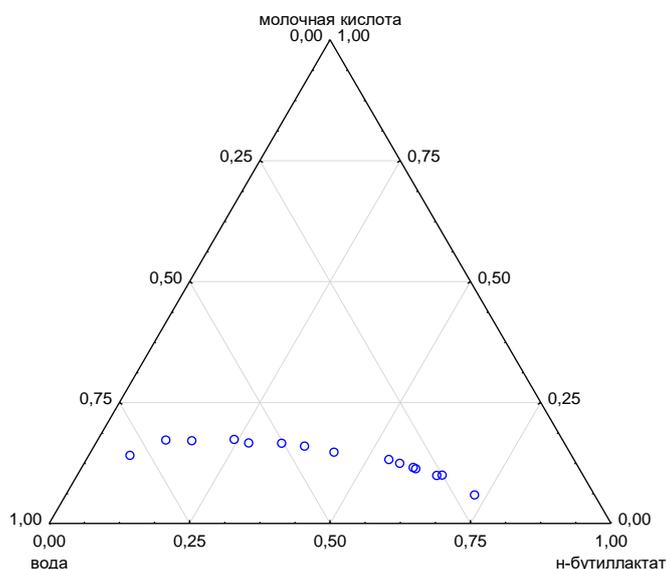


Рис. 1. Растворимость в системе молочная кислота – вода – бутиллактат

В работе планируется дальнейшее изучение фазового равновесия жидкость-жидкость для четырехкомпонентной системы молочная кислота – бутанол – вода – бутиллактат. Эти данные впоследствии могут быть применимы для моделирования технологического процесса, чтобы наиболее выгодно и эффективно выделить целевой продукт из реакционной смеси.

Определение конформационного состояния бикалутамида с применением спектроскопии NOESY и квантово-химических расчетов

Эвентова В.А., Белов К.В., Соборнова В.В., Ходов И.А.

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

E-mail: v.eventova@yandex.ru

Одним из распространенных типов онкологических заболеваний у мужчин является рак предстательной железы. В терапии рака все чаще используют антиандрогенный фармацевтический активный ингредиент. Таким соединением является бикалутамид, который ингибирует образование комплекса стероид-андрогенового рецептора. Однако бикалутамид имеет побочные эффекты, включая гинекомастию, которая может привести к фиброзу.

Таким образом, бикалутамид является перспективным соединением для поиска новых полиморфных форм, обусловленных как конформацией, стабилизируемой водородными связями, так и упаковкой молекул в кристалле.

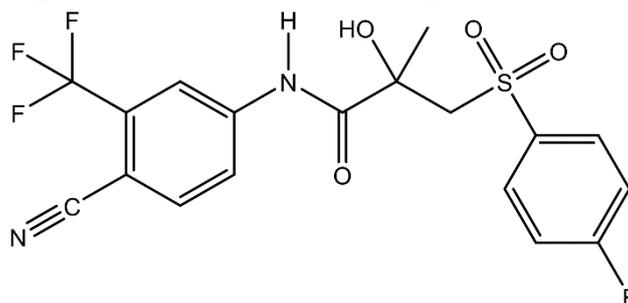


Рис. 1. Структура молекулы бикалутамида.

В рамках настоящей работы исследовано конформационное состояние бикалутамида в органических растворителях с различной полярностью (бензол, хлороформ и диметилсульфоксид) и получены соотношения долей групп конформеров. Данный этап является необходимым для дальнейшего установления особенностей связывания с липидной мембраной. Исследование проводилось с применением современных физико-химических методов спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY) и квантово-химических расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 24-23-00318, 2023-2024).

Перспективы применения глин в качестве вспомогательных материалов для получения газовых гидратов

Ярахмедов М.Б.¹, Семенов А.П.¹, Манаков А.Ю.², Стопорев А.С.^{1,2}

¹*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Россия, Москва*

²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,*

Новосибирск, Россия

E-mail: murtazali99@bk.ru

Газовые (клатратные) гидраты представляют собой кристаллические соединения включения, образующиеся при взаимодействии воды и газов (низших алканов, CO₂, N₂, H₂S и др.) при определенных термобарических условиях [1]. Формирование гидратных скоплений является одной из важнейших проблем при добыче и транспортировке нефти и газа [2]. Тем не менее, рассматриваются альтернативные применения газовых гидратов, такие как разделение газовых смесей, транспортировка и хранение газа, обессоливание воды и хранение холода; в качестве среды для получения гидрата здесь рассматриваются природные минералы. Отметим, что большая часть гидратов природного газа залегает в глинистых отложениях, добыча газа из которых осложнена более низкой проницаемостью. Для понимания влияния глинистых минералов на образование и разложение газовых гидратов необходимо провести систематическое исследование.

В представленной работе были получены данные по составу и морфологии глин (монтмориллонит, галлуазит, каолин, бентонит и сепиолит), сорбции воды на данные глины и образованию гидратов метана и диоксида углерода из сорбированной воды. Показано, что наличие развитой поверхности вода–газ позволяет достигать высокой скорости и воспроизводимости параметров процесса образования гидрата, что является важным для повышения эффективности гидратных технологий. Полученные данные расширяют понимание поведения газовых гидратов в пористых материалах и могут помочь в дальнейшем проводить оценку стабильности газовых гидратов в глинистых отложениях и эффективности запасания в них энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSZE-2022-0001.

Список литературы

[1] Sloan E. D., Koh C. A. Clathrates hydrates of natural gases. Third edition. Boca Raton–London–New York: CRC Press, 2007. 730 p.

[2] Истомин В. А., Квон В. Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа //ООО ИРЦ Газпром, Москва: ООО ИРЦ Газпром. – 2004. 506 с.

**СЕКЦИЯ 6. ПРИКЛАДНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ И МАТЕРИАЛЫ**

Synthesis of TiO₂ nanoparticles in the liquid phase

Agayev U.I., Babirova G.K., Mehdieva N.A.

*Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
Institute of Petrochemical Processes named after Y.H. Mammadaliyev, Baku,
Azerbaijan
E-mail: xzrli@bk.ru*

TiO₂ has a variety of applications, solar energy, sunscreen, and food coloring. It is also used in the production of photocatalysts, which are used to break down pollutants in the air. Additionally, TiO₂ is used in the production of solar cells, as it is an efficient absorber of light. It can be applied in ceramics too, as with using of titanium dioxide strong, durable materials are being produced [1,2].

The method of sol-gel synthesis was applied to hydrolyze TiCl₄, with diethanolamine (DEA) used as a stabilizer/precipitant in the aqueous solution. Ti(OH)₄ crystals were obtained, and TiO₂ nanoparticles were synthesized from the thermal treatment of the obtained Ti(OH)₄ crystals. The impact of the synthesis conditions on the output of TiO₂ powders, phase composition, and morphology were investigated by varying the mol ratio of the stabilizer/precipitant to TiCl₄, pH, and annealing temperature.

The research revealed that using DEA as a stabilizer enhances the high dispersion of the Ti(OH)₄ gel, and DEA stabilizes the tetrahedral titanium hydroxide surface by hemosorption. The DEA/Ti⁴⁺ mol ratio significantly affects the output of the synthesized gel. With the increasing of the precipitant ratio from 0.5 to 2.0, when using DEA, the gel output raises from 50% to 96%.

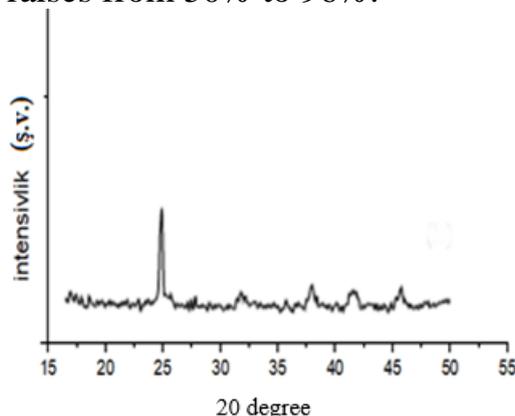


Figure-1 XRD analysis of TiO₂ nanoparticles

As a result of investigations with using of X-ray diffraction method, it has been determined that the average size of the crystallites is 10.2-15.7 nm (Fig.1).

References

- [1] Haider Adawiyah J., Zainab N. Jameel, Imad HM Al-Hussaini. Review on: Titanium dioxide applications // Energy Procedia, 2019, 157, p.17-29.
- [2] Abel S.J., Leta T.B., Fikadu.S., et.al. // Journal of Nanomaterials, 2021, p.1-6.

CeO₂ NPs-bacterial cellulose composite: synthesis and burn healing properties

Al-azzawi H.S., Korokin V.Zh., Melnikova N.B.

*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia**E-mail: alazzavik@bk.ru*

Nanocellulose composites with metallic and metal oxides (Fe, Au, Ag, AgO, Cu, CuO, Zn, ZnO, Al, and Al₂O₃, CeO₂, Mn₃O₄) nanoparticles (NPs) have attracted much attention and stimulated researchers to develop new materials for biomedical applications. Metal oxides exhibit not only antibacterial, antitumor, antioxidant properties, but they are artificial enzyme mimics for a long time.

To study the properties of CeO₂ NPs synthesized in a bacterial cellulose (BC) matrix, samples of nanosized cerium oxide obtained by precipitation were studied. For the synthesis of CeO₂ NPs in a BC matrix (aerosol), a cerium salt was deposited on the BC surface under the action of ultrasound, and then ammonium hydroxide was slowly added.

An ideal wound dressing should have good mechanical strength and elasticity. The addition of cerium oxide particles to the composition of the film increased the strength of the composite material by 1.4 times.

To assess the effect of BC, BC/CeO₂, and BC/CeO₂/citrate composite materials on wound healing, we used a model of second-degree burn damage to the skin in laboratory animals.

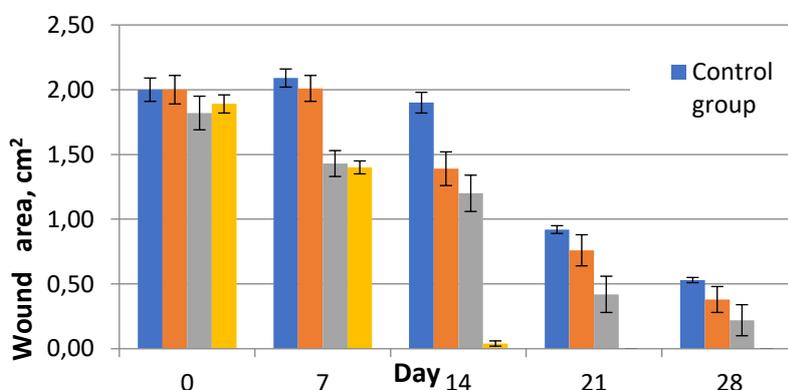


Fig. 1. Change in the rate of regeneration of a burn injury in the presence of bacterial cellulose or a composite material containing stabilized/unstabilized CeO₂ nanoparticles

The control group of animals showed a decrease in the area of wounds by 65.7% on the 28th day, while the BC/CeO₂/citrate patch led to a decrease in the area of wounds by 33.3% already on the 7th day. The wound treated with BC/CeO₂/citrate closed by 98% on the 14th day, and in the group of animals treated with the BC/CeO₂ patch, wound healing was observed on the 21st day.

The high efficiency of BC/CeO₂/citrate patches can be explained by the redox properties of CeO₂ nanoparticles.

Graphite-filled epoxy compositions modified with aminophosphazene

Konstantinova A.O., Yudaev P.A., Orlov A.O., Chistyakov E.M.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

E-mail: nastyakonstantinowa@bk.ru

Epoxy composite materials are widely used in many industrial fields such as electronics, aerospace, automotive and household applications. Cured epoxy resins have excellent physical and mechanical properties, dielectric properties, and moisture resistance. However, these materials are flammable. To improve fire resistance, various halogen-containing compounds are introduced into the polymer matrix, but their combustion produces harmful substances and dense smoke. Phosphazene-containing flame retardants are an alternative to halogen-containing ones and no toxic combustion products are emitted when cured compositions are exposed to flames. In addition, phosphazenes often increase the physical and mechanical properties of the material modified with them [1]. In order to impart antistatic properties to epoxy compositions, improve their physical and mechanical properties, as well as to reduce binder consumption, carbon-based fillers are used, such as carbon nanotubes, graphene, carbon fibres [2], but they are expensive, so it is more economical to use thermally expanding graphite. The purpose of this work was to develop epoxy composite material with increased fire resistance, improved physical and mechanical properties and possessing antistatic properties. As a result, compositions were developed based on epoxy resin of UP-637 grade, which was cured with aminophosphazene modifier and filled with thermally expanding graphite. As can be seen from Table 1, the introduction of filler and phosphazene in the resin, significantly reduces the burning rate of the material, and also gives it antistatic properties, as evidenced by the specific bulk electrical resistance of about 101 Om·m.

Table 1. Test results

Modifier content in the hardener, wt. %	Combustion rate without filler, mm/min	Combustion rate with filler, mm/min
0	50	5
10	5	2
20	5	2

Thus, the developed epoxy composite materials are potentially applicable as flame retardant coatings and parts of electrical devices. Thus, the developed composition containing 16 wt% modifier is potentially applicable as flame retardant coatings. The survey was funded by the Russian Science Foundation grant No. 22-43-02056, <https://rscf.ru/project/22-43-02056/> (accessed on 9 March 2022).

Список литературы

- [1] Varley R. J., Buu D., Tri N., Sunghin L., Takashi N. // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2019. – Т. 30. № 6. С. 1525-1537.
- [2] Zaikov G. E., Lomakin S. M. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – Т. 86. – С. 2449-2462.

Study of the properties of antimicrobial and antistatic polymer material based on epoxy resin ED-20, modified with epoxyphosphazene and filled with aluminum microparticles

Maksimova E.V., Tamboura B., Chistyakov E.M.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

E-mail: tamboura.bakary@yahoo.fr

Molds and yeasts cause great concern in the modern world due to their widespread distribution in the environment. They often colonize residential and industrial premises, especially in conditions of high humidity. Molds are composed of microscopic seeds (spores) [1] and grow or spread by elongating hyphae, which are tiny root hairs or filaments of chains of cells. Hyphae can grow on the surface of the material or grow deep into it, causing its destruction, impairing aesthetic qualities and dispersing spores, provoking dangerous diseases in humans and animals [2].

However, fungi are not the only threat to human health; no less dangerous is the accumulation of static charges on the surface of the material, which provoke ignition of gases, flammable liquid vapors and organic powders or damage electronics [3].

To solve these two problems, a composite material is proposed based on epoxy resin ED-20, modified with epoxyphosphazene, which provides a prolonged antimicrobial effect. Aluminum microparticles were used as a filler, making it possible to reduce the electrical resistivity of the material (Table 1), thereby giving it antistatic properties.

Table 1. Electrical resistivity of the obtained samples

Content of aluminum oxide microparticles, mass. %	0	30	50
Electrical resistivity (Ohm/cm ²)	10 ¹⁴	10 ¹⁴	4,52.10 ⁹

Thus, this material can be used as compounds and coatings in instruments and devices to protect them from static electricity and the effects of microflora.

References

- [1] Almakaeva V.V., Allabergenova A.B., Martynova K.V. // Current problems of infectious pathology and biotechnology. 2018. T. 2. P. 138.
- [2] Nwakanma S., Unachukwu M. // The Microbiological Quality of Food, Woodhead Publishing. 2017. P. 133-148.
- [3] Lurong W., Baoping Y., Yongliang G., et al. // Progress in Organic Coatings. 2020. V. 32. P. 1169-1180.

Synthesis of a quaternary ammonium salt based on cyclotriphosphazene and its testing as an antimicrobial additive to polymers

Tamboura B., Maksimova E.V., Chistyakov E.M.

*D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Moscow, Russia*

Email: tamboura.bakary@yahoo.fr .

Microorganisms often cause symptoms in people such as cough, runny nose, itchy eyes, etc., and can also cause more serious health problems, namely lung infections and pulmonary hemorrhages, in people with high levels of exposure to pathogens [1]. Indoors, pathogens settle on various surfaces and then can enter the human body through air currents [2].

The advantage of using polymeric materials compared to low-molecular antiseptics is their non-volatility, less toxicity, prolonged action, and they are not washed off in a humid environment. Polymers also have potential against other opportunistic pathogens by inhibiting microbial growth [3].

Quaternary ammonium salts are an effective microbial control additive. They form pores in the cell membrane of the microorganism, which increase the permeability of the membrane, forcing its contents to leave the cell, which ultimately leads to its death. In this work, we synthesized a polyfunctional ammonium salt, the formula of which is presented in fig. 1.

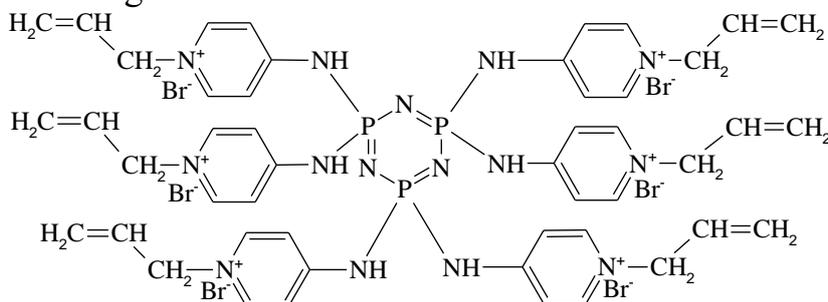


Fig. 1. Quaternary ammonium salt

Studies have shown that the introduction of the resulting quaternary ammonium salt into an acrylic matrix makes it possible to inhibit the growth and reproduction of a number of opportunistic microorganisms. In addition, these polymer materials have good chemical and physico-mechanical properties, such as adhesion to various surfaces, and have a wide range of potential applications.

References

- [1] Park J.-H., Gold D.R., Spiegelman D.L. and others // American Journal of Respiratory and Intensive Care Medicine. 2001. T.163. P.322-328.
- [2] Wu, Y.-B., Yu, S.-H., Mi, F.-L. and others //Polymers. 2004. T. 57. pp. 435-440.
- [3] Jiao Y., Niu L.N., Ma S. et al. // Progress of polymer science. 2017. T. 71. pp. 53-90.

Sorbent based on chitosan cross-linked with glutaraldehyde and treated with citral for oil products

Yudaev P.A., Semenova A.Y., Chistyakov E.M.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

E-mail: yudaevpavel5@gmail.ru

A promising area of research is the creation of oil and oil product sorbents based on environmentally friendly, cheap and biodegradable raw materials. Today, sorbents are known from inorganic materials (activated carbon, montmorillonite, etc.) and hydrophobic polymers and copolymers such as polyethylene, polypropylene [1,2], styrene/divinylbenzene copolymer [3]. However, their disadvantage is the difficulty of regeneration. An alternative to these materials is polymer sorbents of natural origin, for example, based on chitosan, which can be biodegraded by soil microorganisms. However, the hydrophilic nature of chitosan due to the functional amino- and hydroxyl groups contained in its composition requires hydrophobization of the polymer. In this work, for the hydrophobization of chitosan, it was proposed to use the terpene aldehyde citral, isolated from essential oils of plants of the Myrtaceae family. Glutaraldehyde was taken as a cross-linking agent, forming covalent bonds with the amino groups of chitosan and a permanent network structure, which is its advantage compared to the ionic cross-linking agent – sodium tripolyphosphate [4].

The resulting sorbent has open pores measuring 500 microns, which facilitates the rapid removal of oil products. Tests of the resulting sorbent for the absorption of transmission oil and water showed a high sorption capacity for oil (9 g/g) and a low value for water, and the sorption capacity for oil was maintained after three sorption-desorption cycles. To remove transmission oil residues from the sorbent, which may prevent its biodegradation, a technologically simple and effective method was proposed – washing with highly volatile hydrocarbons (hexane or petroleum ether), followed by their removal using vacuum filtration and regeneration through conventional distillation.

It was shown that the spent sorbent is biodegradable, as evidenced by its complete fragmentation in flower soil after 19 days of observation. Thus, the developed sorbent can be used to eliminate oil and oil product spills on the surface of reservoirs and rivers.

References

- [1] Dave D.A.E.G., Ghaly A.E. // *American Journal of Environmental Sciences*. 2011. V. 7. P. 423-440.
- [2] Bayat A., Aghamiri S.F., Moheb A., Vakili-Nezhaad G.R. // *Chemical Engineering and Technology*. 2005. V. 28. P. 1525-1528.
- [3] Koroleva M.Y., Shirokikh S.A., Zagoskin P.S., Yurtov E.V. // *Polymer Testing*. 2019. V. 77. P. 105931.
- [4] Su C., Yang H., Zhao H., Liu Y., Chen R. // *Chemical Engineering Journal*. 2017. V. 330. P. 423-432.

Исследование процессов синтеза MgAlON в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Абзалов Д.И.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова, Черноголовка, Россия
Email: abzalovdanil99@yandex.ru*

В настоящее время создание оптически прозрачной керамики привлекает большой интерес. Связано это с развитием промышленности, требующей материалы, способные выдерживать суровые условия эксплуатации: высокие температуры и давление, агрессивная окружающая среда и т.д. Прозрачная керамика MgAlON обладает сочетанием высокой прозрачности в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном областях спектра с отличными механическими характеристиками, что делает материал перспективной альтернативой кварцу, закаленному стеклу или сапфиру. Согласно литературным данным по получению порошка MgAlON, в основном применяются методы твердофазного синтеза, алюмотермическое восстановление и азотирование, а также карботермическое восстановление. Но все перечисленные методы имеют ряд недостатков: большие времена выдержки при высоких температурах, что приводит к высоким энергозатратам, технически сложное и дорогостоящее оборудование. В качестве альтернативного метода нами было предложено использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Метод СВС имеет ряд преимуществ по сравнению с ранее упомянутыми технологиями. Синтез в режиме СВС проходит от нескольких секунд до нескольких минут, что существенно меньше других методик. Энергозатраты необходимы только на начальное инициирование реакции горения в тонком слое образца, после чего процесс синтеза самопроизвольно распространяется по всей системе. Также технологически более простое и малогабаритное оборудование делает методику СВС перспективным вариантом для синтеза порошка MgAlON.

В наших исследованиях представлены результаты по горению смеси Al, Al₂O₃, MgO и Mg(ClO₄)₂. Были выполнены эксперименты с различными соотношениями компонентов в исходной смеси. Изучено влияние начального давления газа на получаемый продукт. Изучено влияние реакции азотирования и окисления алюминия на макрокинетику процессов горения. Был проведен рентгенофазовый анализ полученных продуктов горения, микроструктурный анализ. Установлены оптимальные составы продуктов горения, проведены эксперименты по спеканию и консолидации керамических материалов при получении плотных керамик.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 22-79-00045.

Автор выражает благодарность Акопджаняну Тиграну Гагиковичу за научное руководство, помощь в проведении исследования и подготовке текста тезисов.

Разработка хемосенсорных полимерных материалов

Абиева Ф.А., Разумов Е.А., Иоаниди С.А., Малясова А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: nice.abieva@list.ru

Фталонитрилы и фталоцианины благодаря своим уникальным свойствам обладают обширной областью применения. Наибольший интерес вызывает изучение их спектральных свойств, которые являются основным фактором для создания хемосенсорных материалов (рН - сенсоров) для анализа рН – сред в различных областях промышленности. Рассматриваемые в данной работе диазенилпроизводные фталонитрилов и фталоцианины, полученные на их основе (см. структурные формулы и обозначения на рис. 1), обладают повышенной чувствительностью к сильнощелочным водным средам, что выражается резким изменением окраски растворов в диапазоне рН 7-13, а это делает возможным их потенциальное использование в качестве высокочувствительных рН сенсоров среды.

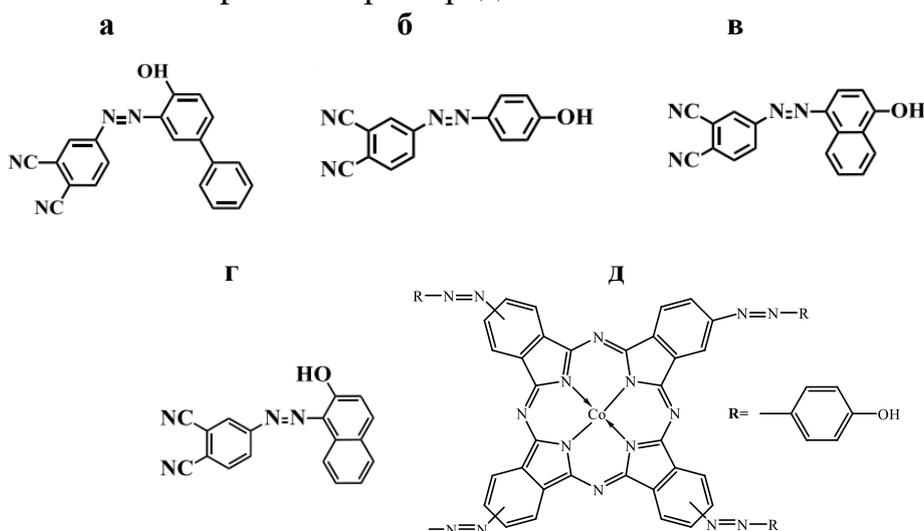


Рис. 1. Структуры изученных фталонитрилов и фталоцианината кобальта (II): а) 4-[(Z)-(4-гидрокси[1,1'бифенил]-3-ил)дiazенил]фталонитрила; б) 4-[(E)-(4'-гидроксифенил)дiazенил]фталонитрил; в) 4-[(Z)-(4-гидрокси-1-нафтил)дiazенил]фталонитрила; г) 4-[(Z)-(2-гидрокси-1-нафтил)дiazенил]фталонитрил; д) тетра-4-[(E)-(4'-гидроксифенил)дiazенил]фталонитрилат кобальта (II).

В рамках работы для 4-[(E)-(4'-гидроксифенил)дiazенил]фталонитрила создан полимерный хемосенсорный материал с возможностью избирательной, непрерывной и незагрязняющей регистрации содержания ионов водорода в растворах. Характерное изменение окраски растворов фталонитрилов и полимерной плёнки на основе 4-[(E)-(4'-гидроксифенил)дiazенил]фталонитрила объясняется депротонированием ОН – групп. Однако данный процесс является обратимым, что открывает дальнейшие перспективы применения полимерных плёнок в качестве хемосенсоров.

Переработка титаномагнетитовых концентратов месторождения Гремяха-Вырмес

Агамирова А.С., Гончаров К.В., Садыхов Г.Б.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
Москва, Россия*

E-mail: alexandra_0492@mail.ru

Титаномагнетит – минерал сложного состава, представляющий собой структура распада твердого раствора с выделением пластинчатого ильменита и шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$) в магнетитовой матрице. Переработка титаномагнетитов пирометаллургическим способом производится по двум технологиям: по коксодоменной и бескоксовой (электроплавка) и извлечением железа и ванадия. При доменной технологии можно использовать титаномагнетиты, содержащие не более 4 % TiO_2 , так как при плавке на чугун более богатого титанового сырья образуются карбиды и оксикарбиды титана, которые значительно затрудняют процесс плавки. При содержании TiO_2 более 4% обычно применяют метод электроплавки. Не зависимо от способа, при переработке титаномагнетитов получают сталь и ванадиевый шлак с последующим извлечением ванадия, а титан полностью теряется с отвальными шлаками. Авторами предлагается схема комплексной переработки титаномагнетитового концентрата с получением гранулированного металла и титанованадиевого шлака с последующим извлечением титана и ванадия. В результате твердофазного восстановления чернового титаномагнетитового концентрата при температуре $1475^\circ C$, добавках 18-20% кокса, добавке карбоната кальция 3% образуется хорошо отделимая при магнитной сепарации металлическая фаза - гранулированный чугун, который может быть переработан с получением стали и ванадиевого шлака. Титанованадиевый шлак, содержащий около 30% TiO_2 и 1% V_2O_5 , подвергается окислительному обжигу при температуре $1200^\circ C$. Огарок выщелачивается солянокислым раствором при Т:Ж=1:(4-5), температуре $80^\circ C$. Полученный остаток направляется на автоклавное солянокислотное разложение, а раствор - на извлечение железа, ванадия, магния и алюминия. При разложении твердого остатка в 18% HCl при Т:Ж=1:4, $180^\circ C$ в течение 120 мин раствор хлоридов направляется на атмосферное выщелачивания огарка, а твердый остаток, состоящий в основном из TiO_2 и SiO_2 , подвергается обескремниванию. Щелочная обработка проводится 5%-ным раствором NaOH при Т:Ж=1:10 и нагреве до $90-100^\circ C$.

Твердый высокотитановый продукт содержит более 86% TiO_2 и может быть переработан известным хлорным способом с получением металлического титана или пигментного TiO_2 . Щелочной раствор отправляется на регенерацию щелочи, которая возвращается на стадию обескремнивания. В результате обработки оксидом кальция избыток кремния связывается в товарный продукт – искусственный волластонит.

Получение высокодисперсного порошка алюмомагниевого шпинели методом распылительного пиролиза.

Александрова А.Б., Сенина М.О.

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

E-mail: aaleksanovantoni@gmail.com

В данной работе рассматриваются перспективы разработки и применения прозрачных керамических материалов на основе алюмомагниевого шпинели. В высокотехнологичных отраслях промышленности, а также в разработке устройств, работающих в экстремальных условиях, имеет место быть растущая потребность в прозрачных керамических материалах, которые могут быть использованы в различных диапазонах длин волн и обладают уникальным сочетанием свойств, благодаря которым такие материалы можно использовать в условиях, требующих высокой стабильности и прочности материала.

Процесс изготовления прозрачной керамики включает несколько этапов, начальным этапом является синтез высокодисперсных порошков. Необходимость именно в высокодисперсных порошках заключается в нескольких причинах: улучшение плотности, высокая однородность, лучше поддаются формообразованию, более высокая реакционная активность, улучшение оптических свойств. Одним из методов, которым синтезируют АМШ, является метод распылительного пиролиза. Данный метод позволяет управлять размерами и формой частиц получаемого порошка, относительно прост и предоставляет гибкую и эффективную технологию для получения высокодисперсных порошков с контролируемыми свойствами. Полученный порошок синтезировали из раствора солей магния ($Mg(NO_3)_2$) и алюминия ($Al(NO_3)_3$). Порошок был проанализирован методами РФА, ДСК и СЭМ, данные ДСК показали, что температура синтеза шпинели — $1104,9^\circ C$. На изображении СЭМ (рис. 1) порошка АМШ видно, что частицы имеют сферическую форму размером от 0,3 до 1, 2 мкм.

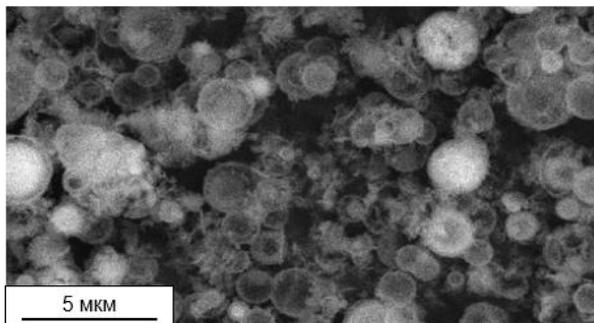


Рис 6. Микроструктура полученного порошка.

Список литературы.

[1] Лукин Е.С.. // Учебное пособие. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982, с. 36

Сорбция диоксида азота циркониевыми металл-органическими полимерами

Альбрехт Я.Н.^{1,2}, Ефремов А.А.^{1,2}, Смирнова К.А.^{1,2}, Порываев А.С.², Федин М.В.^{1,2}

¹*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

²*Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: y.albrekht@tomo.nsc.ru

Оксиды азота NO₂ и NO (NO_x) - токсичные газы, в больших количествах образующиеся в результате промышленной деятельности человека. Они являются основной причиной образования фотохимического смога и кислотных дождей. Снижение загрязнения окружающей среды оксидами азота является актуальной проблемой, и поиск материалов, способных многократно сорбировать диоксид азота без потери сорбционной ёмкости, является важной задачей.

Различные типы сорбентов были предложены для улавливания диоксида азота. Однако все они обладают такими недостатками, как низкая сорбционная ёмкость и необратимость химического взаимодействия из-за высокой реакционной способности NO₂, что часто приводит к окислению и деградации материалов.

Металл-органические каркасные полимеры (МОКП) в последнее время приобретают всё большую популярность, благодаря своему структурному разнообразию. Большое количество исследований, посвященных этим соединениям, объясняется практически неограниченной возможностью варьировать их свойства путем изменения их структуры. Широкий спектр синтезированных к настоящему времени материалов представляет интерес для ряда приложений, таких как разделение и хранение газов, катализ, разделение жидких фаз.

Металл-органические каркасы, обладающие высокой структурной стабильностью, особенно интересны для адсорбции химически активных газов, учитывая, что многие из уже синтезированных МОКП зачастую нестабильны. В частности, циркониевые металл-органические каркасы отличаются высокой структурной стабильностью, обусловленной наличием прочных связей Zr-O.

Поэтому в данной работе интерес был сосредоточен на циркониевых МОКП с различными органическими линкерами. Они были рассмотрены в качестве сорбентов NO₂, была оценена их сорбционная ёмкость. Впервые получен спектр иммобилизованного NO₂ при комнатной температуре. Механизмы сорбции были изучены комплексом различных физико-химических методов (ЭПР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, порошковая рентгеновская дифракция и гравиметрия).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-73-10239).

Разработка технологии регенерации отработанной отбелочной земли для оптимизации процесса адсорбционной рафинации растительных масел

Андропова А.А., Воротынцев А.В., Марков А.Н.

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

E-mail: andronova.aa2000@yandex.ru

Отбелочная земля является основным адсорбентом, применяемым в масложировой промышленности для удаления нежелательных примесей - пигментов, остатков жирных кислот, ядов катализаторов гидрогенизации, фосфатидов и ионов металлов. В настоящее время, мировое потребление отбелочной земли составляет около 2 миллионов тонн в год и, по прогнозам аналитиков, к 2032 году это значение увеличится на 7,2%. [1]. Отработанная отбелочная земля представляет собой отход 4 класса опасности согласно ФККО и утилизируется на специализированных промышленных полигонах.

В ходе работы была разработана технология, позволяющая преобразовать отработанную отбелочную землю в коммерчески востребованные продукты – восстановленный адсорбент, обладающий высокой сорбционной емкостью и развитой удельной поверхностью, и биодизельное топливо.

Методом хромато-масс-спектрометрии были изучены основные продукты пиролитического разложения образца отработанной отбелочной земли и установлен жирно-кислотный состав извлекаемого масла, и, получаемого путем трансэтерификации, биодизельного топлива. Для изучения физико-химических свойств регенерированного адсорбента были использованы такие методы анализа как ИК-спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия, газовая хроматография, адсорбционно-емкостная порометрия и сканирующая электронная спектроскопия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Нижегородской области (проект № 316-06-16-109а/23 от 04.07.2023).

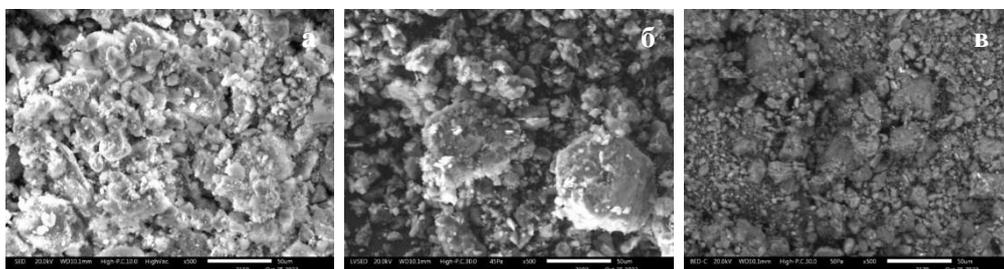


Рис. 1. Микрофотографии отбелочных земель: коммерческая (а); отработанная (б); восстановленная (в)

Список литературы

[1] Soh Kheang Loh, Kah Yein Cheong, Jumat Salimon // Applied Clay Science // V. 140, 2017, pp. 59-65.

Разработка природоподобного медьсодержащего катализатора для получения N-фенилфурфуриламинов из биодоступного 5-НМФ и нитросоединений

Архипова Н.Ю., Редина Е.А.

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

E-mail: Natalia_ANY@mail.ru

N-фенилфурфуриламины – ценные продукты тонкого органического синтеза, имеющие особое значение для фармацевтической отрасли – активные компоненты в ряде лекарственных препаратов для лечения заболеваний ЦНС и сердечно-сосудистой системы. Однако синтез вторичных аминов фуранового ряда остается достаточно дорогим и ресурсоемким процессом – традиционно, он осуществляется в две стадии, исходя из труднодоступных первичных аминов с получением промежуточных иминов, и с использованием катализаторов на основе дорогостоящих металлов Pt-группы.

Одним из решений по улучшению эффективности получения N-фенилфурфуриламинов с точки зрения экологичности и высокой атомной эффективности процесса может стать использование в качестве источника фуранового фрагмента 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-НМФ) – продукта, получаемого из отходов сахарной и деревообрабатывающей промышленности, а также доступных нитросоединений в процессе каталитического «one-pot» гидроаминирования с использованием более доступной каталитической системы на базе неблагородных металлов. Идеей нашей работы стала разработка нового доступного катализатора со структурой природного минерала хризоколлы состава $12\%Cu/0.2CeO_2-0.8SiO_2$ для «one-pot» гидроаминирования 5-НМФ нитроаренами. Так, на базе синтезированного методом термического гидролиза мочевины наноразмерного церий-модифицированного филлосиликата меди в относительно мягких условиях ($150^\circ C$, $P(H_2)=10$ атм, 9 ч) был получен ряд ценных N-фурфуриламинов с выходом до 85% (рис.1) [1].

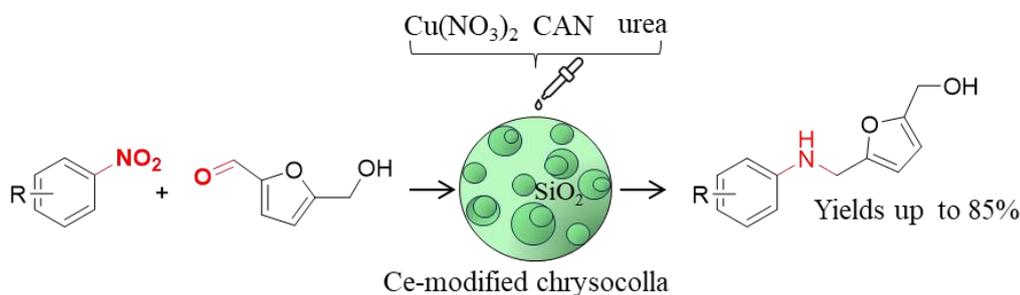


Рис. 1. «One-pot» гидроаминирование 5-НМФ нитроаренами на филлосиликате меди
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 17-73-20282).

Список литературы

[1] Redina E.A., Arkhipova N.Y., Kapustin G.I., Kirichenko O.A., Mishin I.V., Kustov L.M. // ChemCatChem. 2023. V15. I11. e202400294.

Изучение морфологических особенностей диальдегидцеллюлозы методом электронной микроскопии

Ахмедов О.Р.

Институт биоорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан

E-mail: akhmedov.oliy@gmail.com

Известно, что целлюлоза, благодаря своей специфической надмолекулярной структуре, является низкоактивным природным полимером. Поэтому, с целью получения многочисленных производных целлюлозы, ее предварительно следует модифицировать. С этой точки зрения особый интерес представляет введение в макромолекулы целлюлозы альдегидных групп, которые могут быть использованы для последующего синтеза новых производных целлюлозы. Обычно введение альдегидных групп в мономерные единицы целлюлозы осуществляется с помощью реакции периодатного окисления. В этом случае периодатное окисление целлюлозы происходит в гетерогенных условиях, сопровождается постепенным разрыхлением и повышением реакционной способности полисахарида. Поскольку в литературе практически отсутствуют сведения, посвященные непосредственному наблюдению морфологических особенностей диальдегидцеллюлозы с различной степенью окисления, нами была поставлена задача изучения характера изменения структуры хлопковой целлюлозы (ХЦ) после ее химической модификации с помощью периодатного окисления.

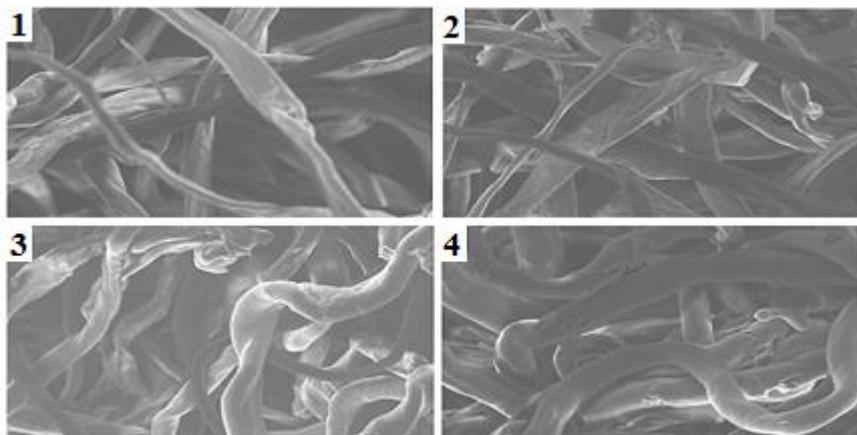


Рис.1. Электронные микроснимки ХЦ (1) и образцов диальдегидцеллюлозы со степенью окисления 16 (2), 50 (3) и 82 (4) моль%

На снимках, снятых с помощью электронной микроскопии, видно, что для исходной целлюлозы характерны расправленные и в основном извитые волокна. После периодатного окисления ХЦ в гетерогенных условиях исходное состояние волокон начинает изменяться и характеризуется образованием разрыхленных участков. Эти изменения напрямую коррелируют со степенью окисления полученных образцов диальдегидцеллюлозы.

Лантаносодержащие катализаторы на основе цеолита типа ZSM-5 в превращении биоэтанола в углеводороды

*Бабаева Б.А., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Мамедов С.Э.
Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан
E-mail: n_akhmed@mail.ru*

Использование возобновляемых сырьевых источников в качестве альтернативного нефтяному сырью с целью получения ценных изопарафиновых и ароматических углеводородов обуславливает важность разработки новых процессов и селективных катализаторов.

В настоящей работе изучен эффект влияния концентрации лантана на физико-химические и каталитические свойства цеолита ZSM-5 в превращении биоэтанола в изопарафиновые и ароматические углеводороды. Лантаносодержащие катализаторы La/ZSM-5 готовили методом пропитки цеолита HZSM-5 раствором нитрата лантана. Содержание лантана в катализаторах составляло 1,0-3,0 мас. %.

Эксперименты проводили в проточной установке с кварцевым реактором со стационарным слоем с загрузкой 3 см³ катализатора. В качестве сырья использовали 95%-ный этанол. Превращение этанола проводили в интервале температур 300-450 °С, с объёмной скоростью подачи сырья, равном 1,0 ч⁻¹ при атмосферном давлении. На немодифицированном цеолите HZSM-5, обладающем сильными брэнстедовскими кислотными центрами, этанол в основном подвергается крекингу и ароматизации. На нём крекирующая и ароматизирующая селективность составляет соответственно 25,1-37,5 % и 24,6-43,2 %. В интервале температур 300-350 °С на модифицированных лантаном (1,0-3,0 мас. %) катализаторах выявлен эффект значительного увеличения их изомеризирующей активности. По сравнению с HZSM-5 на лантаносодержащих катализаторах в интервале температур 300-350 °С изомеризирующая селективность возрастает с 19,2-22,3 % до 33,3-42,4 %.

Увеличение температуры реакции выше 350 °С приводит к увеличению ароматизирующей селективности. Наибольшая селективность (42,4 %) достигается на катализаторе 2% La/HZSM-5 при 300 °С по содержанию изопарафиновых (55,4%), ароматических (28,8%), бензолу (0,5%) соответствует стандарту Евро-5. Установлено, что селективность по продуктам изомеризации, ароматизации и крекинга определяется концентрацией лантана, соотношением брэнстедовских и льюисовских кислотных центров, а также температурой процесса. Основной вклад в изомеризирующую активность лантаносодержащих цеолитов вносят брэнстедовские кислотные центры умеренной силы, и образующиеся в результате модифицирования новые более сильные льюисовские кислотные центры, включающие катионы лантана и кислотно-основные пары $\text{La}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$, способные к сильной поляризации C-H-связей интермедиатов.

Разработка нового способа получения 4-трет-бутилфенола

Баёв Е.И., Шестакова А.И., Курганова Е.А., Кошель Г.Н.

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

E-mail: baevei@mail.ru

В настоящее время многие химические предприятия проявляют заинтересованность к исследованиям и разработкам новых технологий, которые способны решить проблемы малоэффективности существующих методов промышленного получения определённых соединений. Так, например, ЗАО «ННК», на котором реализована технология получения 4-трет-бутилфенола (4-ТБФ), сталкивается с возрастающими требованиями к качеству продукции и охране окружающей среды [1]. Технология заключается в алкилировании фенола изобутиленом, протекающем с применением ионообменных смол, которые быстро дезактивируются и требуют регенерации, инертны к реагентам реакционной смеси [2]. Кроме того, алкилирование фенола изобутиленом протекает с образованием большого количества побочных продуктов, обладающих близкими температурами кипения, что усложняет выделение целевого *пара*-изомера бутилфенола. Предлагаемый в настоящей работе способ получения 4-ТБФ включает в себя следующие стадии:

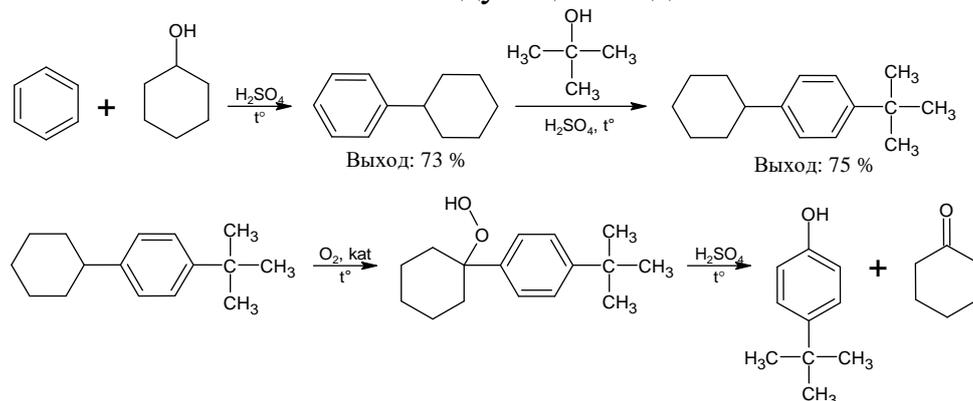


Рис. 1 Схема предлагаемого способа совместного получения 4-трет-бутилфенола и циклогексанона

В сравнении с существующей технологией будет иметь преимущества: более доступное исходное сырьё, простота разделения компонентов, получение наряду с востребованным 4-ТБФ циклогексанона, снижение количества побочных продуктов. В данной работе были исследованы закономерности основных стадий предлагаемого способа получения 4-ТБФ и циклогексанона, на основании которых можно получать с высоким выходом промежуточные и целевые соединения.

Список литературы

- [1] Voronin, I. O., Nesterova, T. N., Bilenchenko, N. V. // Kinetics and Catalysis. 2016. Vol 57(2). P. 243-250.
 [2] А. В. Терехов, Л. Н. Занавескин, С. Н. Хаджиев. // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 4. С. 453-456.

Влияние высокоэнергетического шарового размола на структуру и свойства гексагонального нитрида бора

Конопацкий А.С., Барилюк Д.В.

Университет науки и технологий МИСиС», Москва, Россия

E-mail: konopatskiy@misis.ru

Гексагональный нитрид бора (h-BN) привлекает большое внимание в качестве перспективного материала подложки для диспергирования каталитически активных и применения в гетерогенном катализе [1], [2]. Применение наноразмерного порошка h-BN в катализе в настоящее время ограничено по экономическим соображениям. Поэтому важной задачей является поиск путей обработки экономически доступного микронного порошка h-BN с целью повышения его дисперсности.

Порошок h-BN со средним размером частиц около 7 мкм был подвергнут высокоэнергетическому шаровому размолу на установке Emax Retsch GmbH (Германия). Емкость для размола, а также размольные тела были выполнены из оксида циркония. Были выбран следующие параметры обработки: соотношение масс порошка h-BN и размольных тел $M_b/M_p = 30$, время размола 4 ч.

Морфология частиц h-BN была изучена до и после шарового размола. Было установлено, что в исходном состоянии частицы имеют структуру округлых пластин со средним диаметром около 7 мкм и толщиной – около 200 нм. После размола частицы приняли форму изогнутых тонких пластин с диаметром от 10 до 150 нм и толщиной от 2 до 10 нм.

Величину удельной поверхности исследованных материалов оценивали методом БЭТ. Ее значение для порошка в исходном состоянии составило 35 м²/г, а после обработки – 230 м²/г.

Полученные результаты показали, что предложенный метод обработки микронного порошка h-BN позволяет существенно повысить дисперсность материала увеличить его величину удельной поверхности. Полученный порошок может быть использован в качестве подложки, для формирования на нем каталитически активных частиц, и дальнейшего применения в гетерогенном катализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (соглашение № 20-79-10286-П).

Список литературы

- [1] Shtansky D. V. et al. // *Nanomaterials*. 2022. Т. 12. Вып. 16. С. 2810.
- [2] Konopatsky A. S. et al. // *ChemCatChem*. 2020. Т. 12, Вып. 6. С. 1691–1698.

Синтез аминокетатов крахмала в поле СВЧ излучения

Батвинова А.А., Супоня С.А., Протопопов А.В.
 Алтайский государственный технический университет
 им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
 E-mail: a_protopopov@mail.ru

Нами были проведены опыты по синтезу сложных эфиров крахмала с аминокетовой кислотой в поле СВЧ. Полученные продукты анализировали на содержание связанной кислоты в сложном эфире крахмала.

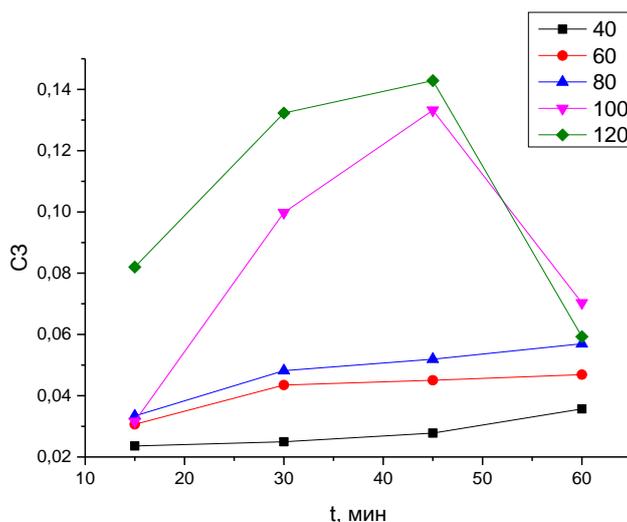


Рис. 1. Степень замещения в сложных эфирах крахмала

При проведении процесса при температурах до 80 °C наблюдается возрастание степени замещения с увеличением продолжительности выдержки образца. При более высоких температурах на начальном периоде выдержки наблюдается более высокая степень замещения, однако впоследствии при увеличении продолжительности выдержки происходит ее снижение, при этом увеличение температуры отрицательно сказывается на взаимодействии крахмала с кислотой. Увеличение температуры в данных условиях проведения синтеза приводит к деструкции крахмала до сахаридов и их распаду.

В ходе проведенных исследований были получены сложные эфиры крахмала с аминокетовой кислотой с различной степенью замещения. Предложенный метод позволяет получать самые различные сложные эфиры крахмала с карбоновыми кислотами, тем самым широко варьируя эмульгирующие свойства получаемых модифицированных крахмалов и область их применения.

Список литературы

[1] J. Singh, L. Kaur, and O. J. McCarthy // Food Hydrocolloids, W. 21, № 1, p 1–22, 2007.

Гидрирование циклогексеноксида на никелевом катализаторе

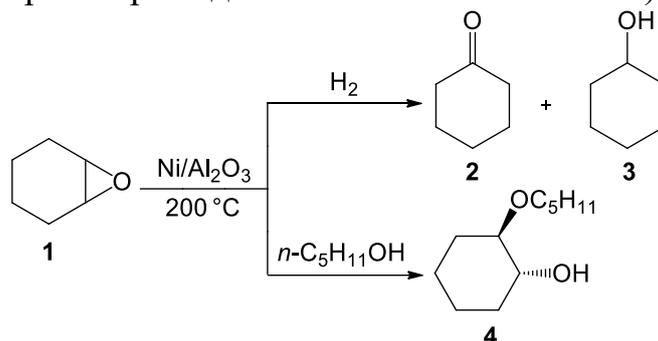
Бахарев П.Н., Голованов А.А.

Тольяттинский Государственный Университет,
Тольятти, Россия

E-mail: petorbaharev@yandex.ru

Известно, что из-за высокого напряжения оксиранового кольца эпоксины могут легко раскрываться. Реакцию можно проводить как стехиометрически, так и каталитически. В случае использования последнего метода оксирановое кольцо может быть раскрыто с использованием катализаторов – металлов на носителе в присутствии водорода [1].

В данной работе представлены результаты экспериментов по гидрированию циклогексеноксида **1**, находящегося в составе побочных продуктов производств циклогексанона (спиртовая фракция, СФПК, содержащая амиловый спирт) с использованием никелевого катализатора, нанесенного на Al_2O_3 . Гидрирование проводилось в проточном стеклянном реакторе вытеснения. Экспериментальным путем были найдены условия гидрирования, обеспечивающие максимальный выход суммы соединений **2** и **3** (в пересчете на пропущенный через реактор соединение **1** в составе СФПК).



При расходе водорода в диапазоне 90–110 мл/мин и скорости подачи СФПК 0.21 г/мин, при увеличении температуры в реакторе до 200 °С суммарный выход целевых продуктов **2** и **3** увеличивается, достигая максимального значения. Кроме того, обнаружено, что гидрирование соединения **1** сопровождается побочным процессом образования *транс*-2-пентоксициклогексанола (**4**). Повышение температуры более 200 °С приводит снижению выхода суммы целевых продуктов **2**, **3** и возрастанию выхода побочного продукта **4**.

Таким образом, в работе установлены оптимальные условия гидрирования оксирана **1** с максимальным выходом продуктов **2** и **3** 6.1 и 30.3% соответственно. Разработанный метод может быть использован на производствах циклогексанона для переработки побочных продуктов и увеличения выхода товарных циклогексанона и циклогексанола.

Список литературы

[1] A. Fasi; I. Palinko // J. Catal.; V. 81. 199. p. 28–36.

Реакционное электроимпульсное спекание и золь-гель синтез как способы получения керамических материалов для безопасной иммобилизации радионуклидов

Белов А.А., Шичалин О.О., Колодезников Э.С., Буравлев И.Ю., Папынов Е.К.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

E-mail: belov_aa@dvfu.ru

Методы подготовки стартовой смеси для синтеза керамических матриц в значительной степени влияют на качество получаемого керамического компаунда, а следовательно, и на его свойства. Механическая подготовка имеет существенные ограничения по возможной максимальной степени измельчения и гомогенизации порошковой шихты, а также приводит к сегрегации порошка по форме и размеру частиц. С другой стороны, сольватные методы синтеза обеспечивают высокий контроль морфологии и размера частиц, также позволяют получать сложные соединения при низких температурах и меньшем времени процесса.

В данной работе проведено сравнительное исследование керамики структуры перовскита SrTiO_3 , полученной методами реакционного искрового плазменного спекания [1] и золь-гель синтеза с последующим электроимпульсным спеканием [2]. Показано, что подготовка стартового порошка методом золь-гель синтеза позволяют получить керамику, отличающуюся более высокими параметрами плотности (4.8 г/см^3), микротвердости (до 900 HV), и химической стойкости (10^{-6} - $10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сутки}$). Метод золь-гель синтеза также позволил получить высокотемпературную керамику, в которой отсутствуют дефекты структуры. Морфология представлена гомогенным распределением зерен, соизмеримых по размеру и форме.

Полученные результаты говорят о существенном вкладе метода подготовки исходного сырья для последующего электроимпульсного спекания, что прямо влияет на эксплуатационные характеристики керамики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема No FZNS-2023-0003.

Список литературы

[1]. Shichalin O.O., Belov A.A., Zavyalov A.P., Papynov E.K., Azon S.A., Fedorets A.N., Buravlev I.Y., Balanov M.I., Tananaev I.G., Shi Y., Zhang Q., Niu M., Liu W., Portnyagin A.S. // *Ceramics International*. 2022. Т 48. № 14. P. 19597–19605.

[2] Belov A.A., Shichalin O.O., Papynov E.K., Buravlev I.Y., Kolodeznikov E.S., Kapustina O. V., Azon S.A., Kondrikov N.B., Fedorets A.N., Tananaev I.G. // *Journal of Composites Science*. 2023. Т 7. № 10. P. 421.

Влияние ферментных препаратов на выход и качество сока из тыквы

Борисов М.М.¹, Баракова Н.В.^{1,2}

¹*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: mihalisnn@mail.ru

Современное потребительское общество, ориентированное на здоровое питание, выражает повышенный интерес к овощным сокам, особенно тыквенным, ввиду их выдающихся диетических и терапевтических свойств. В данном контексте, использование пектолитических ферментных препаратов представляет собой перспективный метод для улучшения как качества, так и выхода тыквенного сока [1].

Пектолитические ферментные препараты представляют собой группу энзимов, способных разрушать пектин - полисахаридный компонент, содержащийся в клеточных стенках овощей. Этот процесс существенно облегчает разрушение клеточных стенок, что в свою очередь увеличивает выход сока и облегчает его извлечение. Тыква, богатая пектином, становится идеальным объектом для использования этих ферментных препаратов [2].

В ходе исследования, направленного на изучение влияния ферментных препаратов на выход сока из тыквы, был выявлен несомненный прирост в качестве. Условия ферментации при температуре 50 °С в течение 90-120 минут подчеркнули важность выбора правильных ферментных препаратов, способных максимально раскрыть потенциал тыквенного сока. Анализ качества тыквенного сока после ферментации подчеркнул его улучшенные характеристики в плане аромата и вкусового профиля. Ферменты не только способствовали физическому расщеплению клеточных структур, но и явно выделили естественные органолептические особенности тыквы.

Результаты исследования подтвердили эффективность применения пектолитических ферментных препаратов для увеличения выхода сока из тыквы. Это имеет практическое значение для производства овощных соков, особенно тыквенных, и их успешного внедрения на рынок.

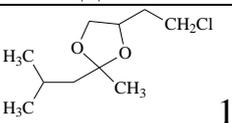
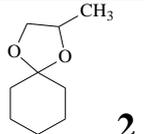
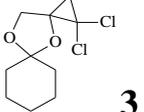
Список литературы

- [1] Аутко, А. А. // Наука и инновации. – 2007. – No 9. – С. 18–21.
- [2] Е.В. Аверьянова, М.Н. Школьников; Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015. – 42 с.
- [3] Кожухова М.А., Дроздов Р.А., Рыльская Л.А, Дроздова Т.А. // Краснодар: Кубанский государственный технологический университет, 2020.

Антикоррозионная активность некоторых производных 1,3-диоксоланов

Мусин А.И., Джумаев Ш.Ш., Воинов В.А., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З.
Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия
E-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Ранее нами были синтезированы замещенные *гем*-дихлорциклопропаны и 1,3-диоксациклоалканы, способные проявлять антикоррозионную активность [1]. В связи с этим, представляло интерес оценить новые замещенные 1,3-диоксонаны, полученные в условиях микроволнового излучения, в качестве реагентов, способных замедлять кислотную коррозию в модельных средах [2]. Скорость электрохимической коррозии в водопроводной воде образцов из стали 20 (ГОСТ 1050-2013) определяли по известной методике [3]. Результаты проведенных испытаний представлены в таблице[^]

№	Соединение	Степень защиты, %
1	 <p style="text-align: center;">1</p>	55
2	 <p style="text-align: center;">2</p>	45
3	 <p style="text-align: center;">3</p>	49

Максимальный защитный эффект достигался в случае использования 2-метил-2-изобутил-4-хлорметил-1,3-диоксолана **1**. Минимальную эффективность против кислотной коррозии показал 2-гексаметилен-4-метил-1,4-диоксолан **2**. Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследуемые вещества обладают защитной способностью и являются перспективными добавками к ингибиторам коррозии.

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

Список литературы

- [1] Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С. // Известия Уфимского научного центра РАН. 2019. № 3. С. 5-18.
[2] Мусин А.И., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Спирихин Л.В., Султанова Р.М., Злотский С.С. // Известия ВУЗов. Серия «Химия и химическая технология» 2023. Т. 66, № 9. С. 20-27.
[3] Миракян С.М., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Раскильдина Г.З., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. // Башкирский химический журнал. 2017. Т. 24. № 1. С. 15 - 17.

Влияние модифицированного оксида меди на свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Васильев А.П., Оконешникова А.В., Макаров И.С.

*Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова,
Якутск, Россия*

E-mail: gtvap@mail.ru

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в узлах трения техники и технологического оборудования. Применяя разные способы модификации поверхности наполнителя можно усилить адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз, что напрямую влияет на эксплуатационные свойства материала. Адгезионное взаимодействие между полимером и наполнителем может быть усилена за счет физико-химических взаимодействий и механического сцепления, либо того и другого. Одним из способов, с целью повышения межфазного взаимодействия, является модификация наполнителей, вводимых в полимеры [1].

Цель работы – разработка ПКМ на основе СВМПЭ, наполненного 2-меркаптобензотиазолом (МБТ) с наноразмерным оксидом меди (CuO) после совместной механоактивации.

Изготовлены ПКМ при содержании наполнителя от 0,5 до 2 мас.% и соотношении CuO к МБТ 1:1 и 2:1. Образцы для исследований получали методом горячего прессования. Физико-механические исследования проводили на универсальной испытательной машине Autograph AGS-J (Shimadzu). Результаты испытаний показали повышение прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве на 18-27% и 16-18% по сравнению с исходным СВМПЭ.

Трибологические испытания проводили по схеме трения «палец-диск» в условиях сухого трения в универсальной машине UMT-3 (СЕТР). Результаты трибологических исследований показали улучшение износостойкости ПКМ в 2 раза относительно ненаполненного СВМПЭ при сохранении стабильного и низкого коэффициента трения. Исследования методом электронной микроскопии показали образование вторичных структур на поверхности трения, защищающих материал от изнашивания. Разработанные материалы благодаря улучшенным физико-механическим и трибологическим характеристикам могут найти применение в узлах трения машин.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00076, <https://rscf.ru/project/22-73-00076/>.

Список литературы

[1] Bhusari S.A., Sharma V., Bose S., Basu B. // Journal of the Royal Society Interface, 2019, 16(150), 20180273

Влияние иммобилизующего материала на процесс двухступенчатой анаэробной ферментации с получением метановодородного биогаза

Виноградова А.Н., Михеева Э.Р., Катраева И.В.

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

E-mail: vinogradusha@yandex.ru

Анаэробное сбраживание органических отходов позволяет получать не только метан, но и водород, которые при смешивании образуют высокоэнергетическую смесь – биогитан. Обычно водород в смеси составляет по энергии 5-7% [1]. Эффективность производства биогитана зависит от многих факторов, включая скорость загрузки органических веществ (OLR) и время гидравлического удерживания (HRT).

Известно, что добавление иммобилизующего материала в анаэробные биореакторы повышает стабильность их работы и увеличивает выход биогаза. Важным аспектом является природа материала, который может выполнять не только функцию иммобилизации для биомассы, но и оказывать стимулирующее воздействие на процесс анаэробного сбраживания.

Целью работы был выбор наиболее эффективного иммобилизующего материала для метаногенного реактора – биофильтра при двухстадийном анаэробном сбраживании молочной сыворотки с получением биогитана. В работе использовали пенополиуретан, угольный войлок и керамические кольца Рашига. Установка включала один кислотогенный реактор RH, который работал в термофильном режиме (57°C), и четыре одинаковых метаногенных реактора R1-R4 с различными типами иммобилизующей загрузки, которые также работали при термофильных условиях (55 °C).

Наибольшие скорости образования метана (MPR) были получены для реактора с угольным войлоком в качестве иммобилизующего материала (753,9 мл/(л·сут)) и для реактора со смешанной загрузкой, которая включала угольный войлок и керамические кольца Рашига (763,5 мл/(л·сут)). Наибольшая концентрация метана в биогазе (68,8%) была зафиксирована в метаногенном реакторе с угольным войлоком.

Средняя концентрация водорода в биогазе ацидогенного реактора RH составила 41,04% при использовании пенополиуретана в качестве иммобилизующего материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-10153).

Список литературы

[1] Debabrata Das, Shantonu Roy // Biohythane: Fuel for the Future. 2017. USA. P. 319

Исследование возможности использования спектральных данных для оценки антигидратной эффективности спиртов

Ворожцова Ю.С., Носенко Т.Н.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: leta-x@mail.ru

Известно, что спирты используются в качестве антигидратных реагентов при добыче и транспорте углеводородов [1]. Одним из показателей их эффективности является снижение равновесной температуры гидратообразования в водных растворах. Для возможности более экспрессного, по сравнению с существующими методами, определения данного показателя был выполнен регрессионный анализ, записанных в среднем ИК диапазоне ($4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$) спектров водных растворов метанола и этиленгликоля, методом проекций на латентные структуры (PLS1) в программном пакете The Unscrambler 9.7. Результатом работы является регрессионная модель, где независимые переменные – волновые числа нормированных спектральных данных каждого из исследуемых образцов во всем исследуемом диапазоне, а зависимые – значения снижения равновесной температуры гидратообразования ΔT согласно [1]. Коэффициент детерминации модели $R^2=0,99$, среднеквадратичная ошибка $RMSE=0,029$ и объясненная дисперсия выборки - 98%. Матрица счетов модели приведена на рис. 1.

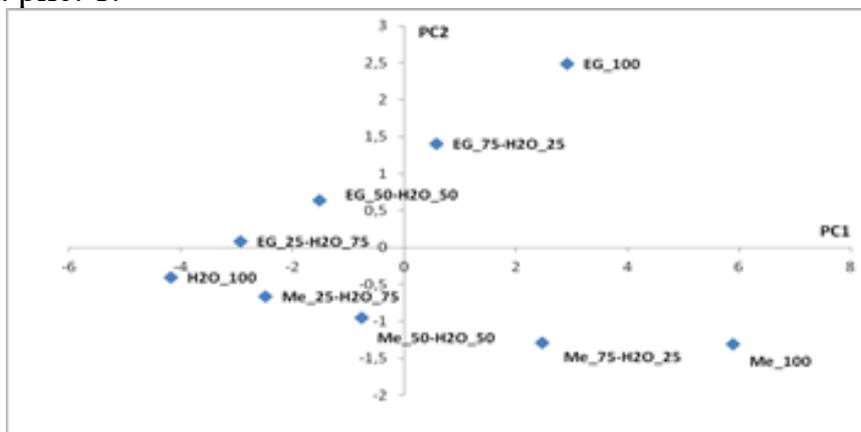


Рис. 1. – Матрица счетов для выборки ИК спектров исследуемых растворов

Для проверки модели выбраны два образца, не включенные в обучающую выборку: 40%-ные водные растворы метанола и этиленгликоля. Расхождение между известными [1] значениями снижения температур и определенными по результатам работы модели составило не более 2К, что подтверждает возможность использования спектральных данных для оценки антигидратной эффективности спиртов с указанной точностью.

Список литературы

[1] Запорожец Е.П., Шостак Н.А. // Записки Горного института. 2019. Т. 238. С. 423-429.

Синтез сукцинатов крахмала в поле СВЧ в присутствии солей поливалентных металлов

Гавриленко Г.А., Курочкина Е.В., Протопопов А.В.
 Алтайский государственный технический университет
 им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
 E-mail: a_protopopov@mail.ru

Проведено взаимодействие крахмала с янтарной кислотой в поле СВЧ при температуре 80 °С при одном часе продолжительности выдержки.

Таблица 1. Степень замещения в полученном продукте

Катализатор	растворитель	
	Толуол	Четыреххлористый углерод
Без катализатора	0,07	0,03
Хлорид алюминия	1,35	1,37
Хлорид олова	1,19	0,84

Полученные данные показывают, что реакция ускоряется при введении в реакционную смесь хлоридов поливалентных металлов. При использовании хлорида алюминия растворитель не оказывает особого влияния в отличии от применения в качестве катализатора хлорида олова. Также применение хлорида алюминия эффективнее в увеличении степени замещения сложного эфира крахмала по сравнению с хлоридом олова.

Исследование полученных продуктов методом ИК-спектроскопии (рисунок 1) показало образование сложноэфирных связей, при этом в продукте взаимодействия наблюдается увеличение полосы поглощения в области 1740 см⁻¹, характерной для колебаний сложноэфирной группы, что также свидетельствует о протекающем взаимодействии. Полученные данные позволяют сделать заключение о возможности ацилирования крахмала многоосновными кислотами в микроволновом поле.

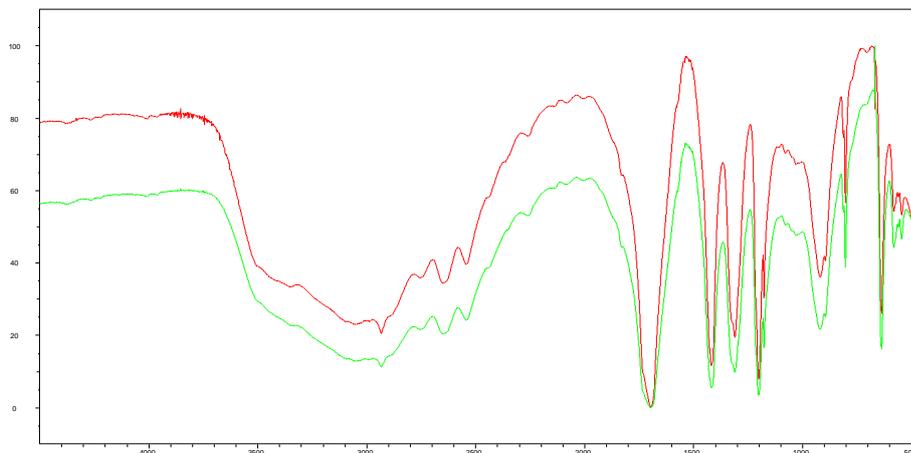


Рис. 1. ИК-спектр продукта ацилирования крахмала

Оценка эффективности способов разрушения эмульсий, создаваемых ингибирующими реагентами в процессе подготовки природного газа

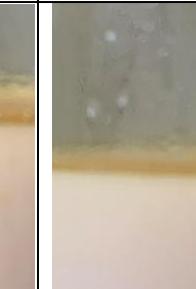
Гайзуллин А.Д., Вагапов Р.К., Запевалов Д.Н.

ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий - Газпром ВНИИГАЗ», Москва, Россия

E-mail: gai7ullin@gmail.com

В процессе газодобычи возникает ряд осложнений, затрудняющих дальнейшую переработку (отделение) добываемого вместе с газом жидкого газового конденсата. Одной из таких проблем является образование эмульсий при смешении газового конденсата (углеводородов) с добываемой конденсационной / пластовой водами. При использовании ингибирующих реагентов, применяемых для защиты от внутренней коррозии и представляющих собой поверхностно-активные вещества органической природы (преимущественно азотсодержащие соединения), они способствуют образованию промежуточного эмульсионного слоя на границе раздела углеводородной и водной фаз. Двумя основными способами разрушения эмульсий являются физический (нагревание) и химический (деэмульгаторы) методы. Целью данной работы является исследование термического и химического методов разрушения эмульсионных промежуточных слоев для повышения степени разделения углеводородов от воды. Применение обоих методов для отделения воды от углеводородов в четырех эмульсионных составах с объектов газопереработки показало, что на первых 3-х из них происходит уменьшение промежуточного слоя при использовании термического (с температуры от 45°C и выше) и / или химического методов. Однако, для разрушения эмульсии в 4-ом составе оба метода оказались неэффективны. Результаты неудачного применения различных количеств деэмульгатора представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние деэмульгатора на расслоение эмульсии

V _{дэ} , мл					
0	0,1	0,2	0,3	0,5	1
					

Нагрев пробы 4-го состава (до температуры +70°C) также не привел к разделению эмульсии. Методом хроматомакс-спектрометрии было установлено, что в газовом конденсате 4-го состава (по сравнению с остальными тремя пробами) присутствовали более парафинистые углеводороды, что и могло послужить причиной его большему эмульсеобразованию и стойкости эмульсии.

Взаимодействие наногидроксиапатита с ферментами зубных паст

Гапеев К.В., Чиканова Е.С.

Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия

E-mail: gapeev-2004@mail.ru

Гидроксиапатит (ГА) благодаря сходству с основным минеральным компонентом зубов входит в состав большого количества зубных паст, повышая таким образом реминерализацию эмали и препятствуя образованию кариеса. Для разрушения бактериальной биопленки и подавления развития патогенной микрофлоры, как основной причины кариеса, используют различные по природе и активности ферменты. Отсюда возникает большой интерес к изучению взаимодействия этих веществ между собой.

Целью исследования является получение и обработка наночастиц гидроксиапатита, изучение структуры наночастиц и их способности адсорбировать на своей поверхности молекулы фермента-деструктора (декстраназы). Материалы и методы: Рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, измерение удельной поверхности наночастиц, диаметра пор и ζ -потенциала. Измерение оптимальных условий адсорбции белка декстраназы на поверхности наночастиц: pH, температуры, изотермы адсорбции, продолжительности эксперимента. Измерение свободного (не адсорбированного) белка методом Лоури и косвенно методом детекции восстанавливающих сахаров Шомоди-Нельсона.

В результате работы были получены частицы стехиометрического наногидроксиапатита, состав которых $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ подтвержден данными рентгенофазового (рис. 1) и рентгено-флуорисцентного анализа (соотношение Ca/P=1,67). Средний размер агрегатов после обработки в высокоэнергетической шаровой мельнице составил 500 нм (рис. 2), средний размер пор — 3,21 нм в диаметре. Удельная поверхность частиц 55,26 м²/г, величина электрокинетического ζ -потенциала -12 мВ. Была отмечена способность ионов кальция, высвобождающихся из наночастиц гидроксиапатита в процессе адсорбции, повышать активность белка декстраназы.

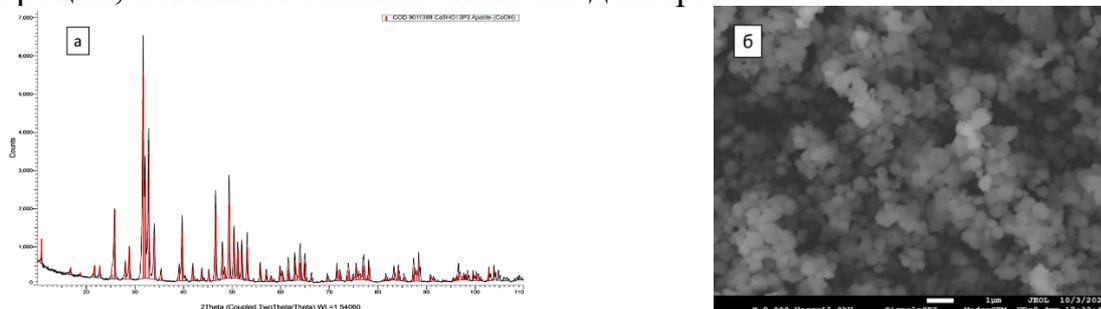


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и СЭМ-изображение (б) синтезированного $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$

Этилирование этилбензола на цеолите ЦВН, модифицированном фосфором и лантаном

Гахраманов Т.О.¹, Мамедов С.Э.¹, Мамедов Э.С.²

¹Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

²Бакинский филиал московского государственного университета

им. М.В. Ломоносова, Баку, Азербайджан

E-mail: taleh_bdu@mail.ru

Диэтилбензолы (ДЭБ), являющиеся продуктами этилирования этилбензола, широко используются как сырьё для производства ионообменных смол. Особый практический интерес вызывает получение *n*-ДЭБ, который применяется в качестве десорбента при получении *n*-ксилола, а также является перспективным сырьем в производстве полидивинилбензола. В связи с жесткими экологическими требованиями традиционные кислотные катализаторы типа Фриделя-Крафтса постепенно вытесняются экологически безопасными цеолитными катализаторами. Перспективное направление цеолитного алкилирования появилось после выявления уникальных свойств ВК-цеолитов типа пентасила с пересекающимся прямыми и синусоидальными наноразмерными каналами (0.05нм), обладающего селективностью по исходным реагентам (reactant selectivity) и продуктам реакции (product selectivity).

Целью настоящей работы явилось изучение влияния концентрации фосфора и лантана на пара-селективность цеолита ЦВН в реакции алкилирования этилбензола этанолом. В качестве исходного использовали цеолит ЦВН ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=54$) с остаточным содержанием Na_2O меньше 0,05 мас.%. Катализаторы готовили методом пропитки с использованием водных растворов гидрофосфата аммония и нитрата лантана. Опыты проводили на проточной установке в интервале температур 300-400 °С с загрузкой катализатора 3,0 см³ при объёмной скорости подачи сырья, равной 1,0 ч⁻¹ в присутствии водорода. Показано, что модифицирование цеолита фосфором в количестве 1,0-10,0 мас.% существенно влияет на его физико-химические и каталитические свойства. На исходном цеолите в интервале температур 300-400 °С селективность по *n*-ДЭБ составляет 42,1-44,9 %, при конверсии этилбензола равном 31,5-44,6%. Введение фосфора в количестве 1,0-4,0 мас.% в состав ЦВН способствует повышению селективности по *n*-ДЭБ с 44,1 до 80,5%. Однако, при этом происходит существенное снижение конверсии этилбензола (с 31,5% до 18,3%). Дальнейшее увеличение содержания фосфора в катализаторе до 10,0 мас.% резко снижает конверсию этилбензола (8,3%). Дополнительное модифицирование катализатора 3% Р-ЦВН лантаном в количестве 5,0 мас.% приводит к росту конверсии этилбензола до 25,2 % при селективности по *n*-ДЭБ равной 76,4%. Установлено, что причиной повышения пара-селективности в результате модифицирования цеолита ЦВН фосфором и лантаном являются образование новых более сильных апротонных кислотных центров, уменьшение соотношения В/Л кислотных центров и объёма пор цеолита (с 0,23 см³/г до 016 см³/г).

Разработка самодиспергирующихся кобальт-медных катализаторов для пиролиза легких углеводородов с получением углеродного наноматериала

Гилин Д.А.

Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: d.gilin@g.nsu.ru

За последние 20 лет интерес к углеродным наноматериалам (УНМ) значительно вырос. УНМ уже нашли применение в различных областях как носители для благородных металлов в электрохимии, сорбенты для адсорбции, а также в качестве модифицирующей добавки в составе композитов и т.д. [1]. Каталитический пиролиз (КП) углеводородов на данный момент относится к одним из лучших способов синтеза УНМ. Более того, КП рассматривается как способ утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ), что также представляется актуальной задачей в области нефтепереработки. Одним из перспективных подходов к получению катализаторов для синтеза УНМ является углеродная эрозия (УЭ) мелкодисперсных сплавов, играющих роль предшественников катализатора [2]. Ранее в качестве таких предшественников были подробно изучены сплавы $Ni_{1-x}Cu_x$. Тем не менее, необходим поиск и разработка новых, более эффективных катализаторов для разложения углеводородов C_1-C_6 с получением углеродных наноматериалов. Система на основе Со в этом отношении представляет значительный интерес. В работе был изучен процесс КП углеводородов на массивных сплавах Со-Си с содержанием меди до 20%. В качестве модельных углеводородов были использованы этилен и этан. Образцы сплавов синтезированы методом механохимического сплавления (МХС) в планетарной мельнице. В работе также изучена кинетика процесса УЭ с использованием проточной гравиметрической установки с весами Мак-Бейна. Структуру и морфологию полученных образцов УНВ изучали методами РЭМ и ПЭМ (рис.1).

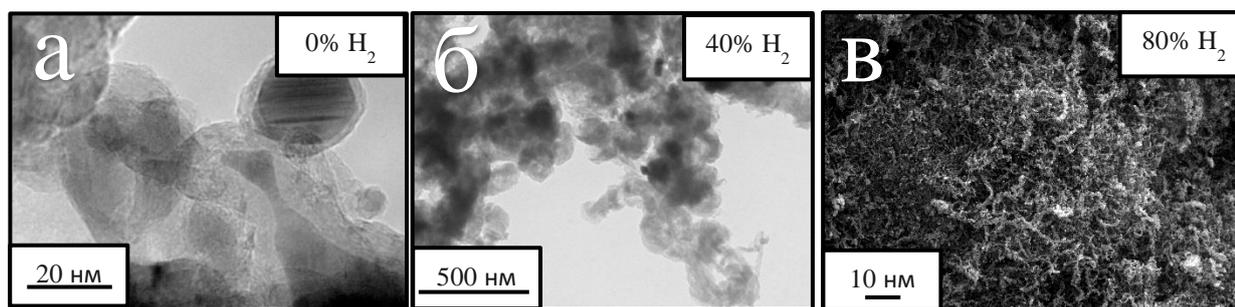


Рис. 1. Снимки РЭМ образцов УНМ, полученных в результате контакта образца сплава СоСи ($T = 550^\circ C$) с реакционной смесью а, б - ($C_2H_4/H_2/Ar$); в - ($C_2H_6/H_2/Ar$) в течение 40 мин.

Список литературы

- [1] I.V. Mishakov et al. // Carbon Nanofibers: Synthesis, Applications and Performance. – Nova Science Publishers, Inc., 2018. – С. 77-182.
 [2] S.D. Afonnikova et. al. // Materials. - 2022, - V.15, - P.7456.

Остеокондуктивные композитные скаффолды поликапролактон/фосфат кальция для регенерации костной ткани

Голубчиков Д.О.^{1,2}, Евдокимов П.В.¹, Путляев В.И.¹

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

²Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, Москва, Россия
E-mail: dddannn2113@gmail.com

Ежегодно в мире растет количество проводимых операций по замещению поврежденных участков костной ткани, что вызвано увеличением среднего возраста населения и снижением уровня физической активности. В связи с этим, существует устойчивый интерес к созданию материала для эффективного замещения поврежденных участков кости, который не только сможет выдерживать определенные механические нагрузки, но и, со временем, полностью замещаться на нативную ткань, способствуя васкуляризации и индуцируя естественный процесс регенерации [1].

В качестве источника ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} для поддержания формирования минеральной составляющей кости был выбран естественный прекурсор гидроксиапатита в организме человека – аморфный фосфат кальция [2], который вводился в расплав полимерной матрицы с добавлением олеиновой кислоты в роли биосовместимого поверхностно-активного вещества. На основе полученных композитов производилось формирование пористых трехмерных скаффолдов методом 3D печати [3].

Была произведена оптимизация синтеза аморфного фосфата кальция и определен наиболее эффективный ингибитор кристаллизации в гидроксиапатит (триполифосфат натрия). Предложенный метод наполнения полимерной матрицы позволяет получить равномерное распределение частиц фосфата в объеме, что было подтверждено методами растровой электронной микроскопии и элементного картирования. В дополнение к этому была исследована морфология поверхности методом атомно-силовой микроскопии и определены предел прочности на сжатие (34 ± 3 МПа) и модуль Юнга (1.5 ± 0.1 ГПа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-19-00219).

Список литературы

- [1] Kazakova, G.; Safronova, T.; Golubchikov, D. et al. // Materials 2021, 14, 4857
- [2] Zuev, D.M., Golubchikov, D.O., Evdokimov, P.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 67, 940–951 (2022)
- [3] Golubchikov, D.; Evdokimov, P.; Zuev, D. et al. // Materials 2023, 16, 3077.

Улучшение сенсорных характеристик нанокристаллического диоксида титана с помощью легирования Cr(III) и Nb(V)

Гребенкина А.А., Куранов Д.Ю., Кривецкий В.В.

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

E-mail: nastya.greb@yandex.ru

Основной недостаток диоксида титана, ограничивающий его применение в качестве газового сенсора – высокое электрическое сопротивление и низкие сенсорные сигналы, однако его высокая стабильность вызывает интерес к изучению материала. Модифицирование примесями катионов металлов позволяет улучшить сенсорные характеристики диоксида титана. В работе методом распылительного пиролиза в пламени синтезированы материалы на основе TiO_2 , модифицированного Nb(V) и Cr(III) в различных количествах (Nb(V) – от 1 до 4 мол. %, Cr(III) – от 10 до 40 мол. %). Материалы охарактеризованы различными методами (табл. 1): проведены рентгенофазовый анализ (РФА), измерение удельной площади поверхности с расчетом по модели БЭТ, in-situ ИК-Фурье спектроскопия диффузионного отражения (DRIFT); получены ПЭМ-изображения и проведено картирование элементов в локальных областях.

Таблица 2. Характеристики полученных материалов

Материал	$\chi_{\text{РФА}}$, мол. %	ω (анатаз)/ ω (рутил)	d_{XRD} , нм ан./рут.	$a=b$, Å ан./рут.	c , Å ан./рут.	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
TiO_2	0	6.9	21 / 25	3.7741/4.5810	9.4888/2.9495	34
$\text{TiO}_2\text{-Cr10\%}$	13	0.48	22 / 17	3.7767/4.5919	9.4928/2.9502	49
$\text{TiO}_2\text{-Cr20\%}$	23	0.02	18 / 14	- / 4.5970	- /2.9522	50
$\text{TiO}_2\text{-Cr40\%}$	37	0	- / 11	- / 4.5977	- /2.9522	66
$\text{TiO}_2\text{-Nb1\%}$	1.3	8.7	21/26	3.7745/ 4.5829	9.4985/2.9510	41
$\text{TiO}_2\text{-Nb2\%}$	2.4	12.0	20/28	3.7776/4.5884	9.5388/2.9540	49
$\text{TiO}_2\text{-Nb4\%}$	4.7	12.7	21/26	3.7808/4.5929	9.5414/ 2.9545	66

Материалы, легированные хромом, продемонстрировали выраженные отклики по отношению к летучим органическим соединениям (ЛОС) (Рис. 7), а материалы, содержащие Nb(V) – высокую низкотемпературную чувствительность к сероводороду.

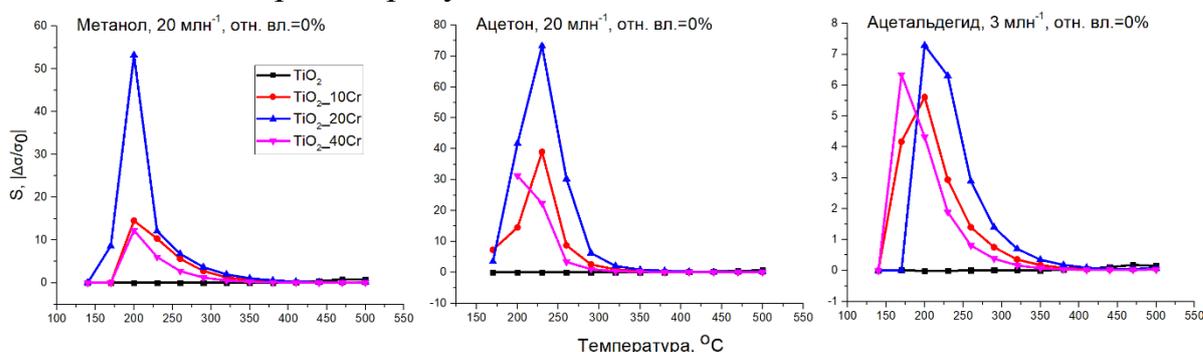


Рис. 7. Сенсорные сигналы материалов с хромом по отношению к ЛОС.

Ингибиторы коррозии из древесных отходов

Грибанова А.К.¹, Вагапов Р.К.², Олиференко Г.Л.¹

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), Мытищи, Россия

²ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ», Москва, Россия

E-mail: boob1234@icloud.com

Промышленные ингибиторы – это преимущественно синтетические органические соединения, применение которых может приводить к загрязнению окружающей среды и требует соблюдения техники безопасности при их использовании. Поэтому актуальной является разработка экологически безопасных ингибиторов на основе растительного сырья. Цель данной работы – исследование водного экстракта коры ели (ЭКЕ) в качестве ингибитора коррозии стали. Следует отметить, что древесные экстракты являются доступным сырьем, а их применение способствуют решению проблемы утилизации многотоннажных отходов деревоперерабатывающих предприятий. В ходе коррозионных экспериментов имитировалась нейтральная водная среда нефтегазового объекта с условиями углекислотной коррозии. Данные о скорости коррозии (*K*) на образцах из стали Ст20 в отсутствии (фон) и присутствии реагентов: ЭКЕ и двух промышленных ингибиторов (ИК1 и ИК2) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты гравиметрического исследования ингибиторов коррозии.

Наименование	Скорость коррозии, <i>K</i> , мм/год	Защитная эффективность, <i>Z</i> , %
Фон	0,663	-
ЭКЕ	0,148	77,7
ИК1	0,084	87,3
ИК2	0,164	75,3

Рассчитанная на основе *K* фона и реагентов защитная эффективность от углекислотной коррозии исследуемого ЭКЕ находится на уровне обоих промышленных ингибиторов коррозии. Методом хроматомасс-спектрометрии был исследован состав ЭКЕ, который показал присутствие этилового эфира хелевой кислоты (рис. 1А), бутил-гептилового эфира фталевой кислоты (рис. 1Б) и 6,7-Диметил-триазоло(4,3-в)(1,2,4)-триазина. Сопоставление с результатами других исследований показывают, что такие компоненты встречаются в природных экстрактах. Некоторые из них используются и в качестве ингибиторов коррозии.

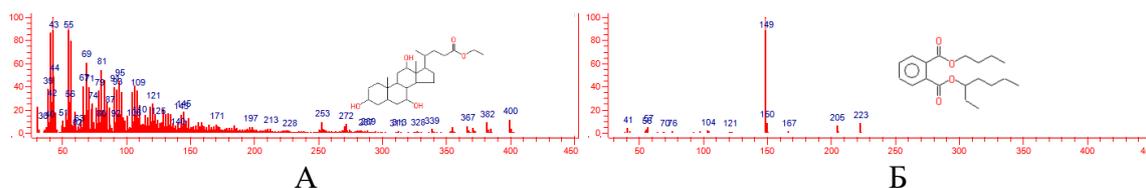


Рис. 1. Хроматограмма двух наиболее значимых компонентов ЭКЕ (А) и (Б).

Синтез и исследование свойств гидрогелей на основе поливинилового спирта

Гуменюк В.М.¹, Япрынцеv А.Д.²

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

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия*

E-mail: valerygymenyk@gmail.com

Гидрогели — сшитые между собой гидрофильные полимерные сети. Способность к впитыванию большого количества воды, высокая механическая прочность и биосовместимость привлекает все большее внимание к этому классу материалов в последние годы. Одними из наиболее изученных и простых в синтезе классов гидрогелей являются гидрогели на основе поливинилового спирта (ПВС). Для придания гидрогелям новых функциональных свойств в них инкапсулируют различные органические и неорганические частицы. Перспективным классом соединений для инкапсулирования в матрицу гидрогеля являются слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ), обладающие люминесцентными и ионообменными свойствами.

Целью работы стало установление влияния условий получения гидрогелей на основе ПВС и СГ РЗЭ на их свойства. Синтез гидрогелей проводился путем растворения поливинилового спирта (5-15 %) в воде с последующим чередованием циклов замораживания-оттаивания (метод криоструктурирования). На этапе образования растворов ПВС к ним в т.ч. добавляли СГ РЗЭ (0,25 масс %). Синтез СГ осуществлялся гидротермально-микроволновым методом (140°C, 30 мин) из смеси растворов, содержащей хлориды РЗЭ, 4-сульфобензоат калия и гексаметиленатрамин в мольном соотношении 1:3:1,43. Анализ состава, структуры и свойств полученных материалов проводили методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и люминесцентной спектрометрии. Степень набухания определялась методом «чайного пакетика».

Было определено, что оптимальной концентрацией ПВС, при которой гидрогель имеет максимальную степень набухания (более 280%) и способен сохранять форму, является 5 %. Для указанной концентрации ПВС получены композитные гидрогели с добавками слоистых гидроксидов состава $(Gd_{0,64}Tb_{0,34}Eu_{0,02})_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$ и $(Gd_{0,73}Tb_{0,13}Eu_{0,14})_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$, обладающие выраженными люминесцентными свойствами в диапазоне видимого спектра.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Применение комплексных ферроцианидов для извлечения металлов платиновой группы из азотнокислых растворов

Давыдова П.В., Королев В.А., Корнейко Ю.И., Сапожникова Н.В.

¹*Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: davydova@khlopin.ru

В отработавшем ядерном топливе содержится три металла платиновой группы (МПГ) – рутений, родий и палладий. В последнее время разрабатываются различные способы для извлечения этих металлов перед процессом остекловывания, для экологической и технической безопасности данного процесса. Например, в работе [1] для извлечения МПГ был использован ферроцианид алюминия, однако суммарная степень извлечения составила <50%, в основном за счет палладия. В [2] для увеличения степени извлечения металлов с помощью гексацианоферрат железа использовали повышенную температуру сорбции – 80 °С, суммарная степень извлечения металлов составила более 99%. Авторы исследовали процесс повышения температуры для увеличения степени извлечения МПГ с помощью гексацианоферратов различных металлов (ГЦФ-Ме, где Ме = Fe, Ni, Cu, Al), и промышленных сорбентов на основе комплексных ферроцианидов (ФС-2, ФС-10, Уникет и Ферроцин), с целью определения наиболее эффективного сорбента для совместного извлечения МПГ.

Таблица 1. Степень извлечения металлов из раствора 1 М HNO₃, T=80 °С, T:Ж=1:10

Сорбент	Степень извлечения, %				
	∑ Ме, T=20 °С	Палладий	Рутений	Родий	∑ Ме
ГЦФ-Fe	41	>99	85	90	>90
ГЦФ-Ni	69	>99	74	82	85
ГЦФ-Cu	58	>99	54	76	77
ГЦФ-Al	48	97	58	80	78
ФС-2	21	>99	2	13	38
ФС-10	31	>99	45	60	68
УНИКЕТ	28	>99	3	17	40
ФЕРРОЦИН	16	>99	44	34	59

Было обнаружено, что сорбция при температуре 80 °С увеличивает степень извлечения суммы МПГ для всех исследуемых сорбентов. Наилучшими сорбционными свойствами по отношению к МПГ обладают ГЦФ-Fe и ГЦФ-Ni, увеличение соотношения T:Ж приводит к увеличению степени извлечения до 99%. Однако, для ГЦФ-Fe время взаимодействия составляет 180 минут, а для ГЦФ-Ni более 400 минут, что делает ГЦФ-Fe более перспективным сорбентом для извлечения МПГ из азотнокислых растворов.

Список литературы

- [1] Takashi On., Ken T., Mitsuo S., Kosuke T. and etc. // Energy Procedia. 2017. Т. 131. Р. 151–156.
- [2] Давыдова П.В., Корнейко Ю.И., Королев В.А., Красников В.А., Егорова О.Н. // Патент RU 2762694 от 28.12.2020.

Синтез и исследование микроструктуры сульфидного соединения

Дауренбек М.А., Каримбаева Ж.Е.

Таразский региональный университет им. М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан

E-mail: mdaurenbek@mail.ru

В данной работе предпринята попытка выделить смешанный сульфид $ZnIn$ по нижеприведённой методике. Методика перспективна так как относительно дешева, проста, удобна, не требует сложного оборудования.

Использовался тиацетамид C_2H_5NS (ч.д.а.), а также кристаллические соли металлов: индий хлористый 3-х водный $InCl_3 \cdot 3H_2O$ (хч) и хлорид цинка $ZnCl_2$ (хч). Исходные растворы готовились на дистиллированной воде, удовлетворяющей ГОСТ 6709-72. Осаждение сульфида проводили следующим образом: к 100 см^3 0,1М раствора хлорида индия добавлялся 0,1М раствор хлорида цинка объёмом 100 см^3 . Затем добавлялся 1М раствор тиацетамида объёмом 50 см^3 . Полученная взвесь нагревалась до $90 - 100^\circ\text{C}$ и кипятилась в течение нескольких часов до твёрдой фазы. По окончании синтеза полученный осадок жёлтого цвета отфильтровывался, промывался несколько раз дистиллированной водой и сушился при комнатной температуре в течение 24 часов. Для изучения поверхности и элементного состава образца использовался сканирующий электронный микроскоп Quanta 3D 200i. Химический состав материала определялся методом энергодисперсионного анализа (EDAX). На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии, где зафиксирована микроструктура полученного смешанного сульфида $ZnIn$ при различном увеличении.

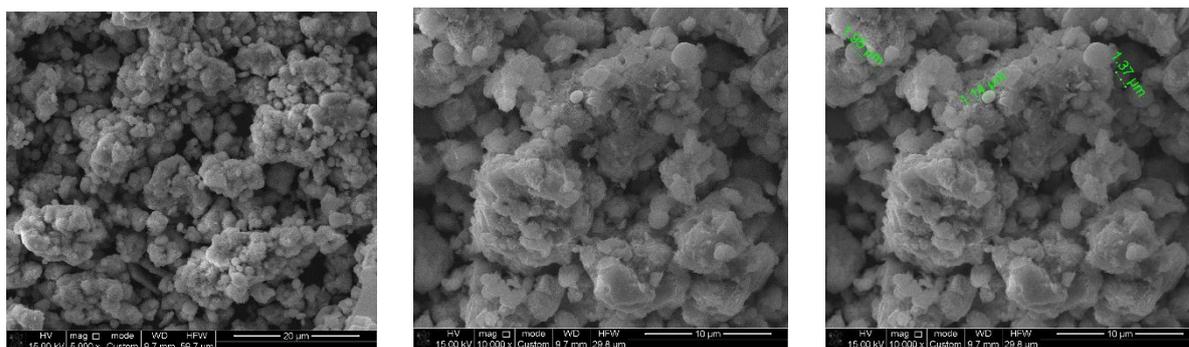


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности образца смешанного сульфида $ZnIn$ при различном увеличении

Для практического использования синтезированного материала необходимо дальнейшее изучение не только микроструктуры и микроморфологии, но и других физико-химических свойств.

Плазмохимическая обработка полимерных материалов для медицинского применения

Демаков А.М., Пермякова Е.С., Штанский Д.В.
Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия
E-mail: demakov01@mail.ru

Осаждение функциональных групп на поверхность полимерных материалов открывает широкие перспективы для введения различных биоактивных и/или антибактериальных соединений. В данной работе разработана и оптимизирована методика осаждения «плазменных полимеров» с высоким содержанием карбоксильных групп на поверхность термочувствительных поликапролактоновых нановолокон (с сохранением их структуры) методом плазменной полимеризации из смеси газов $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ar}$. Подбор режима для плазменной обработки проводили на установке ZP-COVANCE-RFPE-3MP при рабочем давлении 50 Па и частоте генерации 13.56 МГц (ВЧ генератор) на кремниевые пластины. Было проанализировано влияние соотношения газов, мощности ВЧ генератора, времени осаждения на химический состав плазменно-осажденных полимерных пленок методом ИК-спектроскопии и РФЭС анализа. Была проанализирована структура и морфология полученных полимерных пленок методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1).

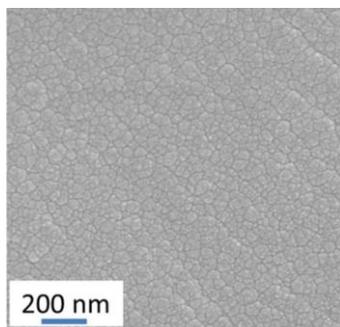


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии полимера, осажденного в плазме $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$

Толщина полимерного слоя в зависимости от времени обработки была определена с использованием профилометра. Полученные пленки показали стабильность с содержанием активных карбоксильных групп. Оптимизированный режим был использован для поверхностной модификации однонаправленных/хаотично направленных поликапролактоновых нановолокон с последующей иммобилизацией нервных факторов роста методом карбодимидной химии. Было определено влияние плазменной полимеризации и последующей иммобилизации нервных факторов роста на гидрофильные/гидрофобные свойства поверхности, а также на рост и деление нервных клеток РС-12.

Данная работа была поддержана Российским научным фондом (грант №20–19–00120-П).

2D и 3D SnO₂, синтезированный пероксидным методом: свойства поверхности и формирование сенсорного отклика к СО

Добровольский А.А.^{1,2}, Михайлов А.А.², Румянцева М.Н.¹, Приходченко П.В.²

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия*

E-mail: andraldobr@mail.ru

2D полупроводниковые оксидные материалы всё чаще привлекают внимание для использования в газовых сенсорах. Однако их синтез затруднителен и требует развития новых подходов. Перспективным вариантом является пероксидный метод. Процесс синтеза SnO₂ в его рамках включает в себя растворение свежесаженной α -SnO₂*xH₂O в водном растворе NH₃ и H₂O₂ (15%) с образованием золя пероксостанната аммония (ПСА), который является уникальным прекурсором для получения SnO₂ с регулируемой морфологией. Использование в качестве подложки оксида графена позволяет получать 2D SnO₂, обладающий свойствами, отличными от 3D материалов. В данной работе из золя ПСА получали образцы 3D и 2D SnO₂, которые отжигали 24 ч при 300 и 500°C. 2D SnO₂ демонстрирует высокую устойчивость параметров микроструктуры (размер ОКР, площадь поверхности) к повышению температуры отжига. Согласно результатам спектроскопии КР и термопрограммируемого восстановления H₂, 2D SnO₂ характеризуется небольшим числом кислородных вакансий и близок по составу к стехиометрическому вне зависимости от температуры прокаливания. Для 3D SnO₂ при увеличении температуры отжига наблюдается уменьшение площади поверхности, увеличение размеров ОКР, снижение числа кислородных вакансий и приближение количества кислорода к стехиометрическому. 2D SnO₂, полученный при 300°C, не показывает сенсорный отклик при детектировании СО при 100 – 300°C, что может быть обусловлено отсутствием кислородных вакансий, необходимых для хемосорбции кислорода, участвующего в окислении СО в указанном температурном интервале. Максимум отклика для образцов 3D SnO₂, полученных при 300°C, соответствовал температуре 240°C, повышение температуры отжига до 500°C привело к потере сенсорного отклика при 100 – 300°C, что может быть связано с уменьшением площади поверхности, количества кислородных вакансий, концентрации хемосорбированного кислорода. Образцы 2D и 3D SnO₂, полученные при 500°C, при детектировании СО при 100 – 500°C демонстрируют максимум сенсорного отклика при 400°C. Это может быть связано с тем, что при высоких температурах реализуется окисление СО по механизму Марса - ван Кревелена, в котором участвует кислород кристаллической структуры SnO₂. В данном случае отсутствие хемосорбированного кислорода не отражается на сенсорных свойствах.

Ультрабыстрое окислительное обессеривание гипохлоритом натрия при комнатной температуре

Домашкина П.Д.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail: polikarpova-polina@rambler.ru

В настоящее время к моторным топливам предъявляют строгие экологические требования, одним из ключевых параметров которых является общее содержание серы. Выбросы диоксида серы, образующиеся при сжигании серосодержащих соединений, оказывают отрицательное воздействие на окружающую среду и здоровье человека, в связи с чем происходит ужесточение требований к содержанию серы в моторных топливах до сверхнизких значений. Более того, учитывая тенденцию к истощению запасов легкой малосернистой нефти и вовлечения в переработку тяжелого высокосернистого углеводородного сырья (высоковязкая нефть, битуминозная нефть, сланцевая нефть и т.д.) задача десульфурации нефтяных дистиллятов приобретает особую актуальность.

Окислительное обессеривание – альтернативный гидроочистке процесс удаления сернистых соединений из нефтяных фракций. Процесс состоит из двух этапов: окисление сернистых соединений до соответствующих сульфоксидов и сульфонов и извлечение полученных продуктов. Особое внимание исследователи уделяют первой ступени, поскольку необходимо полностью и селективно окислить сернистые соединения для эффективной сероочистки топлива. Перспективным окислителем является гипохлорит натрия, поскольку он может быть регенерирован *in situ* в реакционной среде путем электролиза.

В данной работе впервые были проведены систематические исследования окисления основных классов серосодержащих соединений гипохлоритом натрия в присутствии оксидов молибдена, вольфрама и ванадия, нанесенных на силикагель. Подробно изучены основные параметры процесса, влияющие на конверсию серосодержащих субстратов. Впервые было показано, что катализаторы, содержащие оксид ванадия в качестве активной фазы, более стабильны в условиях окисления гипохлоритом натрия и сохраняют свою эффективность при повышенных дозировках окислителя и высоком исходном содержании серы. В оптимизированных условиях ($\text{NaClO} : \text{S} = 6:1$ (мольн.), 2 мас.% катализатора) степень конверсии ДБТ составила 100% за 5 минут. В реальном образце прямогонной дизельной фракции содержание серы было снижено с 10400 до 3031 ppm. Доказано, что катализатор V(10%)/SiO₂ сохраняет свою активность в течение 5 циклов окисления–регенерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-79-00063, <https://rscf.ru/project/22-79-00063/>)

Выбор оптимальных условий этерификации неопентилгликоля уксусной кислотой

Чичева Д.С., Еремина А.И., Красных Е.Л.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: anna.yermina.02@mail.ru

Эфиры неопентилгликоля являются интересными соединениями, сочетающими в себе экологичность и уникальные свойства. Их применение захватывает области от моторных масел до косметических продуктов. Однако разработанных технологий производства подобных эфиров в России нет. Поэтому цель работы - разработка принципиальных подходов к созданию технологии.

Реакция этерификации неопентилгликоля (НПГ) монокарбоновыми кислотами является обратимым процессом, поэтому в первую очередь был выполнен термодинамический анализ реакций этерификации НПГ уксусной кислотой. Было оценено влияние соотношения спирт/кислота и температуры на равновесный выход продуктов. Оптимальным явилось соотношение спирт/кислота равным 8/1 моль/моль. Это объясняется тем, что использование большего избытка кислоты не сильно влияет на равновесную конверсию НПГ, а также позволяет преодолеть термодинамические ограничения. К тому же большой избыток кислоты создаст дополнительные затраты на ее выделение, что удорожает технологию производства сложных эфиров НПГ. Оптимальный температурный интервал 80-110С.

Следующим шагом были проведены кинетические исследования реакции этерификации. При этом варьировалась температура и катализатор. В качестве катализаторов использовали сульфокатиониты марок Amberlist 36 Dry, КУ-23, Tulsion T-66 MP. Реакция проводилась в открытой системе с отгоном воды, количество катализатора составляло 1% масс., температурный интервал 80-110С. Анализ реакционных проб осуществлен методом газожидкостной хроматографии с использованием внутреннего стандарта. Качественный анализ полученного диацетата НПГ осуществлен спектральными методами анализа.

В результате установлено, что в исследуемом температурном интервале соотношение скоростей образования моно- и диэфиров НПГ равно 2/1, также определены предэкспоненциальные множители и энергия активации этерификации НПГ уксусной кислотой в каталитических и самокаталитических условиях

Модификация углеродных наночастиц, полученных плазменной переработкой асфальтенов, поверхностно-активным веществом

Зеленцов Д.О.¹, Петрова Ю.Ю.¹, Егорова В.В.¹, Францина Е.В.^{1,2}, Поваляев П.В.^{1,2}

¹Сургутский государственный университет, Сургут, Россия

²Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: zelentsov_do@surgu.ru

В связи с необходимостью разработки месторождений трудноизвлекаемых запасов нефти активно развиваются химические методы увеличения нефтеотдачи (ХМУН). Одно из перспективных направлений в ХМУН – использование наночастиц в роли агентов в нефтевытесняющих флюидах. Цель работы – оценка возможности применения углеродных наночастиц, полученных плазменной переработкой асфальтенов, в ХМУН.

В работе была проведена модификация углеродных наночастиц (УНЧ), полученных плазменной переработкой асфальтенов (электрическая дуга прямого тока, 100 А, 30 с), в мицеллярном 50 мМ растворе анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) – додецилсульфата натрия (ДДС).

Полученные модифицированные УНЧ (ДДС-УНЧ) исследовали методами ИК-Фурье спектроскопии (в режиме на пропускание в таблетках KBr с концентрацией УНЧ 0.5% мас.) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). 0.001% мас. дисперсии ДДС-УНЧ исследовали методами динамического и электрофоретического светорассеяния (DLS и ELS), а также проводили измерение межфазного натяжения (МФН) для изучения стабильности дисперсий и их способности снижать поверхностное натяжение на границе *n*-гексан/вода.

Методом ИК-Фурье спектроскопии было показано, что в спектрах ДДС-УНЧ появляются полосы валентных и деформационных колебаний связей С-Н (~2900 и 1460 см⁻¹), а также группы R-OSO₃⁻ (1250-1220, 1080 см⁻¹), которые можно отнести к ДДС. Методом РФА было показано увеличение содержания серы в образцах после модификации, что подтверждает адсорбцию ПАВ на поверхности УНЧ. Водные дисперсии ДДС-УНЧ показали большую стабильность по сравнению с дисперсиями немодифицированных УНЧ. Методом DLS было показано уменьшение средних размеров УНЧ после модификации с 737 до 640 нм. Измерения МФН на границе *n*-гексан/вода проводили методом вращающейся капли. Было показано, что ДДС-УНЧ уменьшают МФН до 33.9 мН/м по сравнению с водой (37.8 мН/м). Следовательно, модифицированные анионным ПАВ УНЧ перспективны для их применения в ХМУН.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №22-13-20016).

Синтез, структура и свойства порошков на основе трикальцийфосфата, модифицированного ионами РЗЭ

Зобкова Ю.О., Петракова Н.В., Баранов О.В., Егоров А.А., Котьяков А.А.,
Баринов С.М., Комлев В.С.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия*

E-mail: nyo.94@yandex.ru

Материалы на основе трикальцийфосфата (ТКФ) нашли широкое применение в реконструкции костной ткани, обладают биосовместимостью, остеоиндуктивностью и биорезорбируемостью. На основе ТКФ разрабатываются керамические и цементные материалы, а также покрытия и композиты. Известно, что катионные замещения структуры ТКФ на ионы металлов способствуют повышению механических свойств, влияют на термическую стабильность и позволяют регулировать α - β переход, контролировать растворимость, а также наделять материал специфическими свойствами. В последнее время активно развивается применение материалов на основе ТКФ, как носителя люминесцентного агента в биологической визуализации, доставке лекарственных средств, в составе контрастного агента, при создании оптических маркером и др.

В качестве люминесцентных центров в настоящей работе использовали ионы редкоземельных элементов (РЗЭ), чья люминесценция реализуется за счет энергетического перехода $4f-4f$, такие как гадолиний (Gd) и неодим (Nd), а также ионы с переходом $4f-5d$ – церий (Ce) и европий (Eu). Свечение этих элементов затрагивает диапазон спектра от ультрафиолетового (УФ) до ближнего инфракрасного (ИК).

По результатам данной работы было показано, что введение трехвалентных ионов Gd, Nd, Ce и Eu в количестве до 0,5 мас.% в момент синтеза порошков осаждением растворов приводит к повышению термической стабильности низкотемпературной β -ТКФ. Установлено, что введение всех элементов наделяет материал люминесцентными свойствами, в разной степени зависящими от вида и концентрации допанта [1, 2].

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-63-10056, <https://rscf.ru/project/23-63-10056/>»

Список литературы

[1] Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Козюхин С.А., Сиротинкин В.П., Коновалов А.А., Каргин Ю.Ф., Баринов С.М., Комлев В.С. // Неорганические материалы. 2023. Т. 59. №. 4. С. 408-418.

[2] Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Козюхим С.А., Комлев В.С., Баринов С.М. Патент на изобретение 2779453 С1, 07.09.2022. Заявка № 2021136552 от 10.12.2021.

Исследование параметрических зависимостей разрушения органических соединений под действием плазмы тлеющего разряда в среде электролита

Иванов В.Р., Бакирова Р.Б., Рябков Е.Д.

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: 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 данном исследовании электролитно-плазменная обработка проводилась в катодном режиме, поскольку по сравнению с анодным потребовалось бы учитывать большее количество параллельно протекающих взаимодействий.

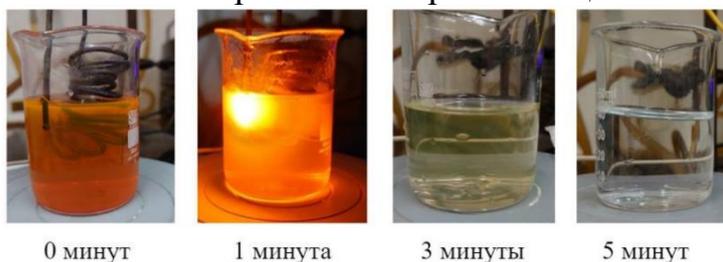


Рис. 1. Подтверждение гипотезы разложения микроплазменными разрядами на примере Родамина Ж

Для описания процесса горения было проведено экспериментальное моделирование влияния некоторых технологических параметров (рис. 2).

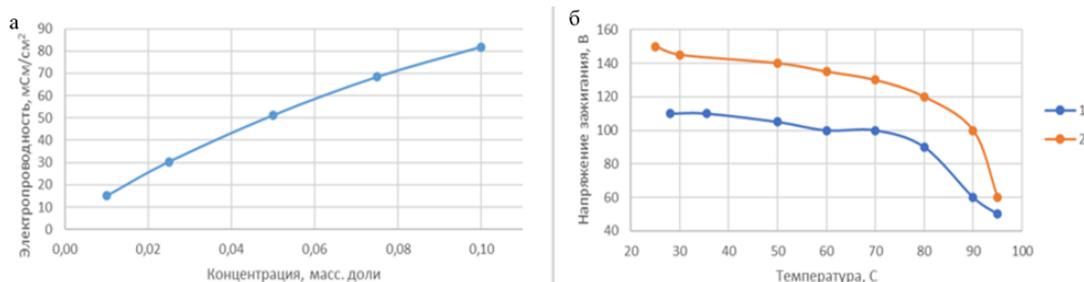


Рис. 2. а – Зависимость удельной электропроводности среды от концентрации электролита; б – зависимость напряжения зажигания от температуры среды: 1 – полученные экспериментальные данные; 2 – литературные данные [2]

В ходе дальнейших исследований планируется изучение параметрических зависимостей для стационарного и динамического режимов разложения от площади, а также влияние параметров на скорость разложения загрязнителей.

Список литературы

- [1] Crini G., Lichtfouse E. //Environmental Chemistry Letters. – 2019. – Т. 17. – С. 145-155.
- [2] Yerokhin A. L. et. al.. Plasma electrolysis for surface engineering. , 1999. 73–93 с.

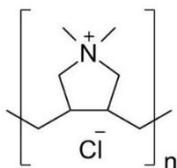
Усовершенствование технологии получения поли-N,N-диметил-3,4-диметиленпирролидоний хлорида

Глазко И.Л.¹, Иванова А.А.²

¹Самарский государственный политехнический университет, Самара, Россия

²Самарский государственный политехнический университет, Самара, Россия.

E-mail: ivanova00alina@gmail.com



Поли-N,N-диметил-3,4-диметиленпирролидоний хлорид (ПолиДМДМПХ) имеет следующую структурную формулу: высокомолекулярный катионоактивный полимер представляет собой негорючие, малотоксичное и взрывобезопасное соединение. Указанный полимер характеризуется высокой

плотностью заряда и обладает высокой устойчивостью в широком диапазоне рН и ионных сил. Катионоактивный полимер оказывает антибактериальное и фунгипротекторное действие на фитопатогены. Под воздействием данного вещества наблюдается ускорение процессов метаболизма, активизация синтеза белков и углеводов. Это благоприятно влияет на рост и развитие растений, способствуя повышению продуктивности различных культур и повышению качества продукции. Целью данной работы является усовершенствование технологии получения поли-N,N-диметил-3,4-диметиленпирролидоний хлорида. Проведенный литературный обзор показал, что каждая из существующих технологий имеет определенные недостатки. При одностадийном синтезе мономера в конечном продукте накапливается хлорид натрия, который влияет на процесс полимеризации, не позволяя добиться высокой степени полимеризации и большой молекулярной массы полимера. Технологи, дающие возможность получения чистого мономера, являются многостадийными, энергоёмкими и требуют применения экстрагентов. Так же мало исследованы побочные продукты, которые образуются в результате синтеза, а также их влияние на процесс полимеризации. В связи с этим актуальным является исследование побочных продуктов и совершенствование технологии синтеза мономера.

В настоящее время были определены физико-химические свойства промышленных образцов, проведены эксперименты по синтезу и выделению мономера, а также по полимеризации полученных образцов мономера при различных концентрациях инициатора. Была измерена средневязкостная молекулярная масса выделенных полимеров вискозиметрическим методом.

Таблица 1.

№	Содержание хлорида натрия, % масс.	Значение характеристической вязкости растворов полимеров, [η]
1	≤ 0,5	0,932
2	1,8	2,56
3	2,1	2,14

**Электрохимические свойства гибридных материалов на основе
гидроксиизоцианата кобальта $\text{Co}(\text{OCN})_{0,6}(\text{OH})_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{0,6}$**

Изварина Д.Н., Финаева О.А., Храменкова А.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

E-mail: ariskina.daria@mail.ru

Перспективным направлением в области разработки новых функциональных материалов с управляемыми свойствами является создание органо-неорганических гибридных материалов, особенность которых заключается в комбинации органических и неорганических строительных блоков с целью получения материала, сочетающего в себе не только свойства составляющих его компонентов, но и обладающего совершенно новыми свойствами ввиду синергии их взаимодействия [1].

Целью данной работы является синтез гибридных материалов на основе полиэлектролитных комплексов кобальта и хитозана, синтезированных с использованием метода нестационарного электролиза и исследование их электрохимических характеристик.

Синтез материалов проводили на предварительно подготовленной поверхности нержавеющей стали марки 08X18H10. Основными компонентами электролита являлись: нитрат кобальта, хлорид и нитрат никеля, полиэпихлоргидриндиметиламин (полиЭХГДМА), хитозан пищевой водорастворимый производства ООО «Биопрогресс». Соотношение плотностей средних за период катодного и анодного токов $j_k:j_a$ составило 1,65; pH 2 – 3; температура электролиза 40 °С; время – 60 мин. Методами рентгеновской и электронной дифракции установлено, что основными фазами полученных гибридных материалов является гидроксиизоцианат кобальта $\text{Co}(\text{OCN})_{0,6}(\text{OH})_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{0,6}$ и хитозан. Возможность использования полученного гибридного материала в качестве электродного для суперконденсаторов исследовали в 2 М растворе КОН. Коррозионно-защитные свойства ГМ исследовали в 3,5 мас. % растворе NaCl. Площадь исследуемого образца составляла 1 см². Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке с хлоридсеребряным электродом сравнения. Пластины Pt использовались в качестве вспомогательного электрода и токосъемника для рабочего электрода. Значение емкости гибридного материала составило 480 Ф·г⁻¹ при плотности 1 А·г⁻¹. Гибридный материал характеризуется достаточной стабильностью при долговременном циклировании с сохранением емкости до 80 % после 10000 циклов, что сопоставимо с характеристиками аналогичных материалов. Значение $E_{\text{корр}}$ и $I_{\text{корр}}$ для гибридного материала составили -42,56 мВ и $2,51 \cdot 10^{-7}$ мА соответственно.

Список литературы

[1] Carraro M., Gross S. // Materials. 2014. V. 7. P. 3956-3989.

Изучение суммарного содержания полифенолов и анти-ацетилхолинэстеразной активности экстрактов, полученных в среде субкритической воды из горца почечуйного

Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Ипполитова А.В., Хачатрян Э.А., Борисенко Н.И.

Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: aippolitova@sfedu.ru

Горец почечуйный относится к однолетним травянистым растениям, широко распространенным по территории средней полосы России. Трава горца почечуйного (*Polygonum aviculare* L.) издавна применяется в медицинской практике и включена в Государственный реестр РФ как противогеморроидальное средство. В данной работе впервые были изучены экстракты травы *P. aviculare*, полученные в среде субкритической воды (СБВ) – вода при температурах от 100 до 374 °С и давлении до 218 атм, достаточном для поддержания жидкой фазы - на предмет содержания полифенолов, флавоноидов и анти-ацетилхолинэстеразной (анти-АХЭ) активности. Было рассчитано суммарное содержание полифенолов (по галловой кислоте или рутину: мг ЭГК/г или мг ЭР/г сырья, соответственно) и флавоноидов по рутину (мг ЭР/г сырья) в экстрактах горца почечуйного, полученных различными способами. Полученные результаты демонстрируют, что наибольшее содержание полифенолов и флавоноидов обнаружено для СБВ-экстракта, извлеченного при 220°С: Σ полифенолов = 69,2 мг ЭГК и 187,6 мг ЭР/г сырья, соответственно и Σ флавоноидов = 45,4 мг ЭР/г сырья. Далее был проведен анализ экстрактов травы горца почечуйного (С=0,1-6 мг/мл) на анти-АХЭ активность (табл. 1). Данные результаты подтверждают потенциал использования СБВ как среды для получения экстрактов с высоким содержанием полифенолов и с высокой анти-АХЭ активностью в сравнении с экстрактами, полученных традиционным способом.

Таблица 1. Сравнение полифенольного профиля и анти-АХЭ активности экстрактов горца почечуйного, полученных различными способами экстракции

Способ получения	Сумма полифенолов по галловой кислоте, мг/г сырья	Сумма полифенолов по рутину, мг/г сырья	Сумма флавоноидов по рутину, мг/г сырья	Анти-АХЭ активность, IC ₅₀ , мг/мл
Трад.	28.8	72.1	12.9	2.7
СБВ: 100°С	20.8	47.1	9.1	- *
-/ - : 200°С	64.8	159.0	40.1	1.4
-/ - : 220°С	69.2	187.6	45.4	0.5

*не достигнуто 50% ингибирования для диапазона концентраций экстрактов от 1 до 6 мг/мл

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

Сравнение коррозионной стойкости сплава Ti-50.9 ат. % Ni с крупнозернистой и ультрамелкозернистой структурой

Исхакова Э.И.^{1,2}, Чуракова А.А.^{1,2}

¹*Институт физики молекул и кристаллов Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, Уфа, Россия*

²*Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия*

E-mail: elmira.iskhakova.74@mail.ru

Сплавы с памятью формы (СПФ) нашли широкое применение в медицине в качестве имплантируемых в организм длительно функционирующих материалов. Особый класс сплавов с памятью формы составляют сплавы никеля и титана - сплавы NiTi [1]. Одним из основных применений сплавов TiNi является создание медицинских металлических изделий, поверхность которого предохраняется оксидной пленкой, обуславливающей его высокую коррозионную стойкость в биологических средах. В литературе мало исследований влияния деформации на коррозионные и электрохимические свойства никелида титана с УМЗ структурой в мартенситном и аустенитном состояниях. Исследования проводились на сплаве Ti_{49,1}Ni_{50,9} с В2 структурой (ОЦК решетка типа CsCl). Для получения ультрамелкозернистой структуры проводили равноканальное угловое прессование по режиму Вс (6 проходов) при T = 450 °С. Структурные исследования образцов проводились с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6490LV. Параметры электрохимической коррозии определяли с использованием универсального потенциостата-гальваностата Р-2Х «Элинс» в режиме линейной развертки потенциала от -500 до 600 мВ со скоростью 100 мВ/с в рабочих растворах: 1М HCl, 3М HCl, 1М H₂SO₄, 3М H₂SO₄. Коррозионный процесс в сплаве Ti_{49,1}Ni_{50,9} в случае электрохимической коррозии протекал на всех образцах и во всех растворах в виде появления питтингов, а также с продуктами коррозии при испытании в растворах H₂SO₄ с разной концентрацией. При испытаниях в растворе 1М HCl заметно увеличение размера питтингов с 1,9 мкм в закаленном состоянии до 2,2 мкм в деформированном состоянии. С повышением концентрации раствора размеры питтингов растут: в закаленном состоянии – 2,3 мкм, а в деформированном – 3,5 мкм. При испытаниях в H₂SO₄ максимального размера питтинги достигают в деформированном состоянии (8,6 мкм) при концентрации 3М. На всех образцах после испытаний в растворах H₂SO₄ (1М и 3М) наблюдаются продукты коррозии в виде соединений серы округлой формы, кроме деформированного образца с концентрацией 3М H₂SO₄. На данном образце продукты коррозии имеют прямоугольную форму и в длину достигают 3,7 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФ (проект № 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/>).

Список литературы

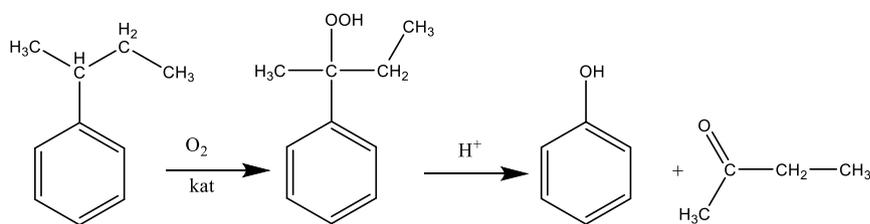
[1] Khachin V.N., Pushin V.G., Kondratiev V.V. Titanium nickelide, structure and properties. М.: Nauka. 1992. 161 p.

Модернизация гидропероксидного способа получения фенола

Кабанова В.С., Швайковская Е.Р., Немиров Д.М., Курганова Е.А., Фролов А.С.
 Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
 E-mail: kabanovavs@ystu.ru

Фенол – крупнотоннажный продукт органического и нефтехимического синтеза, который находит применение в различных отраслях науки и техники. Более половины производимого во всем мире фенола используется в процессах получения фенолформальдегидных смол и бисфенола А. В нефтеперерабатывающей промышленности фенол применяют для очистки смолистых веществ, а в фармацевтической индустрии – в качестве антисептических и антиоксидантных средств при производстве лекарственных препаратов.

В промышленности фенол получают по «Кумольному» методу, основанному на гидропероксидном окислении изопропилбензола с последующим разложением до фенола и ацетона. Образующийся наряду с фенолом ацетон не находит эквивалентного фенолу рынка сбыта: химическая промышленность все чаще использует метилэтилкетон – более эффективный, по сравнению с ацетоном, растворитель в полимерной и лакокрасочной промышленности. Реальным направлением решения этой проблемы может служить модернизация «Кумольного» метода получения фенола на основе *втор-*бутилбензола:



Изучены закономерности протекания всех стадий данного процесса. Реакцией алкилирования бензола бутанолом-1 при температуре 70 °С и продолжительности реакции 4 часа с выходом около 95 % получен *втор-*бутилбензол, структура которого подтверждена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Результаты исследований закономерностей жидкофазного аэробного окисления *втор-*бутилбензола до *трет-*гидропероксида позволили подобрать условия, позволяющие получать гидропероксид *втор-*бутилбензола с селективностью 95-97 % при конверсии углеводорода 35-40 %. Изучено влияние технологических параметров на процесс кислотного разложения. Определены условия, позволяющие получать целевые продукты с максимально возможными выходами. В выбранных условиях с выходами 80-85 % получены фенол и метилэтилкетон с содержанием основного вещества около 98 %.

Изучение влияния природы полимерной матрицы на свойства органо-неорганических сополимеров, содержащих наноструктурированный полититанооксид

Калинина О.Ю., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: kalinina.ol@yandex.ru

В настоящее время в свете решения проблемы снижения экологической нагрузки на окружающую среду актуальной задачей является разработка самоочищающихся покрытий. При их создании большое внимание уделяют TiO_2 вследствие УФ индуцированного обратимого перехода $\text{Ti}^{+4} + e^- \leftrightarrow \text{Ti}^{+3}$, в результате чего происходит разрушение связи $\text{Ti} - \text{O}$, генерируются активные формы кислорода – $\text{O}_2\cdot$ и $\cdot\text{OH}$, а TiO_2 проявляет фотокаталитическую активность и способность к обратимой гидрофилизации. Нового уровня при разработке самоочищающихся покрытий на основе TiO_2 можно достичь при его внедрении в полимерную матрицу. Целью работы является синтез органо – неорганических сополимеров на основе изопророксида титана, монометакрилатэтиленгликоля (МЭГ) и мономеров: акрилонитрила (АН), изоборнилакрилата (ИБА) и стирола (Ст), - изучение их оптических, физико-механических свойств и способности к смачиванию. Полимеризационно-поликонденсационным методом были получены твердые оптически прозрачные сополимеры с мольным соотношением звеньев 1:5:1 – $[\text{Ti}(\text{OR}^i)_4]:[\text{МЭГ}]:[\text{М}]$, ($\text{M} = \text{АН}, \text{Ст}, \text{ИБА}$). Светопропускание образцов в видимой области спектра достигает $\sim 93\%$. Прочность материалов зависит от природы полимерной матрицы и составляет 5,4 МПа (АН), 4,05 МПа (Ст), 4,4 МПа (ИБА). Было выявлено, что в сополимерах формируется наноструктурированный полититанооксид (ПТО) по типу фотокаталитического анатаза. Это свойство приводит к тому, что при УФ – облучении образцов в их спектрах происходит появление полосы поглощения в области 600-700 нм, что свидетельствует о способности ПТО к одноэлектронному переходу $\text{Ti}^{+4} + e^- \leftrightarrow \text{Ti}^{+3}$. Методом ЭПР на поверхности материалов обнаружены активные формы кислорода – $\text{O}_2\cdot$ и $\cdot\text{OH}$. При УФ воздействии было выявлено уменьшение краевого угла смачивания от 76° до 8° (для АН). Скорость гидрофилизации зависит от природы полимерной матрицы. Гидрофобизация поверхностей материалов фторакрилатными латексами привела к увеличению исходного угла смачивания с 76° до 86° для АН (с 70° до 87° для ИБА, с 67° до 83° для Ст). Методом динамического механического анализа установлено, что при изменении природы третьего мономера происходит изменение теплофизических свойств материалов. Были выявлены фотокаталитические свойства поверхности сополимеров при разложении на ней стеариновой кислоты. В совокупности результаты работы свидетельствуют о перспективности органо-неорганических сополимеров в качестве самоочищающихся материалов. Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (№ - 23-74-10069).

Синтез и исследование свойств координационных полимеров на основе галловой кислоты, двухвалентных металлов и лантаноидов

Архипова Д.П., Захаров Д.И., Зинина Ю.Г., Келасьева Е.В.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: kelasyeva@gmail.com

Металлорганические координационные полимеры (МОКП) - это новый класс гибридных пористых соединений с выдающимися сорбционными характеристиками. МОКП состоят из металл-оксокластеров, связанных органическими лигандами, в роли которых могут выступать органические соединения с различными функциональными группами (карбоксилатная, гидроксильная и др.). Целью работы является синтез и исследование физико-химических свойств МОКП на основе двухвалентных металлов, лантаноидов и галловой кислоты. Синтезированные ранее галлаты металлов рассматривались лишь для сорбции или разделения газов, а также как носители лекарственных веществ. В данной работе проведен кристаллохимический анализ в комплексе программ ToposPro для МОКП на основе галловой кислоты и Ca, Co, Ni, Mn, Mg, Eu и Nd с целью установления топологии и построения натурального тайлинга исследуемых МОКП. Галлаты неодима и европия имеют двумерную топологию 4^{2L1} , т.е. являются слоистыми. Галлат кальция имеет уникальную топологию, поскольку запись о ней в базе данных отсутствует. Остальные галлаты имеют трехмерную кристаллическую решетку с топологией **pth**. Для МОКП Mg, Co и Ni тайлинг имеет конфигурацию $[4.8^2] + [8^3]$, то есть натуральный тайлинг построен из двух типов тайлов. Тайлинг МОКП Ca имеет вид $3[4^4.8^2] + 2[3^2.4^3.6.8^2]$, состоящий из натуральных тайлов двух видов: $[4^4.8^2]$ и $[3^2.4^3.6.8^2]$. В практическом плане изучение структуры соединений и построение тайлов позволяет осуществлять дизайн новых материалов и формировать рекомендации для их синтеза.

При исследовании условий синтеза установлено, что для галлатов лантаноидов наиболее эффективным является сольвотермальный синтез в ДМФА, а для галлатов двухвалентных металлов - гидротермальный. Рентгенофазовым анализом подтверждена структура полученных галлатов. ИК-спектроскопическим исследованием установлено, что в координации металла участвуют не только атомы кислорода карбоксильной группы, но и кислороды гидроксильных групп. Для галлатов лантаноидов показано разделение их кристаллов на наноразмерные объекты – плоскости. Термогравиметрический анализ образцов МОКП Nd и Co показал, что разложение данных галлатов сопровождается двумя термическими эффектами. Пробный эксперимент по исследованию проводимости показал ее наличие только у галлата кобальта, синтезированного в ДМФА.

Разработка рецептуры антисептического геля на основе ксантановой камеди, лидокаина, экстрактов ромашки аптечной и прополиса

Киба А.В., Фокина А.И.

Вятский государственный университет, Киров, Россия

E-mail: kiba.ana@yandex.ru

В настоящее время антисептические гели для рук занимают видное место в арсенале гигиенических средств.

Цель работы – разработка оптимального состава геля на основе ксантановой камеди и экстрактов лекарственного сырья (прополис, ромашка аптечная).

На основании патентов РФ 2523560 и РФ 2342923, в которых были использованы эфирные масла или экстракты лекарственных растений, были приготовлены гелевые композиции составов, приведенных в таблице.

Таблица 1. Состав гелевых композиций на основе прополиса и ромашки аптечной, на 100 г образца

Компонент	Номер образца		
	1	2	3
	Содержание, %		
Спирт этиловый 96%	68,0–68,1		
Глицерин в геле с прополисом / глицерин в геле с ромашкой	0,0 / 1,0–1,1		
Спиртовой экстракт прополиса / ромашки аптечной	0,01–0,03 / 0,01–0,03		
Лидокаин	1,9–2,0		
Ксантановая камедь	1,0	2,5	5,0
Вода дистиллированная	До 100		

Для изучения реологических свойств и биодоступности полифенольных соединений и лидокаина были применены методы реометрии, Кривчинского и спектрофотометрии (лидокаин – 262 нм, полифенолы – 765 нм).

На основании проведенного комплекса экспериментов можно сделать следующие выводы:

1. Доступность полифенолов из гелей с массовой долей ксантановой камеди 1% больше, чем из препарата «Камистад».
2. Сопоставимый и больший выход лидокаина достигается из 5% композиций.
3. Добавление в композиции глицерина приводит к более неравномерному выходу активных компонентов из гелей, но повышает их выход.
4. Гели из ксантановой камеди обладают более выраженными значениями вязкости по сравнению с «Камистад».

Полуорганический кристалл гидрофосфитгуанилмочевины

Козлова Н.Н., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Колдаева М.В., Волошин А.Э.
ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН, Москва, Россия
E-mail: kozlova.n@crys.ras.ru

Отсутствие недорогого портативного источника терагерцового (ТГц) излучения, который можно использовать в лабораторных условиях является существенным ограничением для современных ТГц систем. Однако существует целый спектр потенциальных источников, каждый из которых имеет свои преимущества, а достижения в области исследований материалов продолжают предоставлять все большее число новых кандидатов [1].

В наших недавних исследованиях мы сообщали о получении и исследовании нового полуорганического кристалла гидрофосфитгуанилмочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CNHCO}(\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_3$ (GUHP) и показали, что этот нецентросимметричный кристалл является перспективным нелинейно-оптическим материалом, в котором узкополосная генерация терагерцового излучения возникает на основе резонансного фонованого отклика в дальнем ИК-диапазоне. Это является относительно новым методом генерации с тонко настраиваемыми спектральными параметрами излучения, определяемыми температурой и поляризацией возбуждающего лазерного излучения [2]. Известно, что на свойства кристаллов, в том числе и нелинейно-оптические, существенное влияние оказывает их структурное совершенство. В данной работе особенности реальной структуры полученных нами кристаллов GUHP, впервые были исследованы методом проекционной рентгеновской топографии по Лангу. Исследовались монокристаллы, выращенные в различных гидродинамических условиях из водных растворов с разными значениями pH.

Успешное использование кристаллического материала в оптических устройствах требует знания его механических свойств, поскольку изготовление конечного оптического элемента непосредственно сопряжено с механической обработкой кристалла. Поэтому нами впервые были выполнены измерения микротвердости плоскостей (001), (011), (111) и плоскости спайности (010) кристалла GUHP. Исследование проводилось методом Виккерса на цифровом твердомере KB 10S SA (KB Prueftechnik, Германия).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Список литературы

- [1] Sinko A., Ozheredov I., Rudneva E., Manomenova V., Kozlova N., Lobova N., Voloshin A., Coutaz J-L., Shkurinov A. // Electronics. 2022. V. 11. № 17. P. 2731.
- [2] Sinko A., Solyankin P., Kargovsky A., Manomenova V., Rudneva E., Kozlova N., Sorokina N., Minakov F., Kuznetsov S., Nikolaev N., Surovtsev N., Ozheredov I., Voloshin. A., Shkurinov A. // Scientific reports. 2021. V. 11. № 1. P. 23433.

Эффективные катализаторы синтеза метанола из CO₂ на основе интерметаллических наночастиц

Коляденков А.Р.^{1,2}, Рассолов А.В.¹, Стахеев А.Ю.¹

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

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

E-mail: kolyadenkov.ar@phystech.edu

В настоящее время актуальным является вопрос использования диоксида углерода в качестве сырья для химической промышленности [1]. Это обусловлено как истощением месторождений природных источников углерода, так и необходимостью сокращения углеродного следа человечества. Одним из эффективных путей решения этой проблемы является каталитическое гидрирование диоксида углерода до метанола. Большой интерес к этой области вызван активным использованием метанола в качестве сырья во множестве уже существующих и разрабатываемых технологических процессов. Как правило, в промышленности метиловый спирт получают из синтез-газа на CuZn катализаторах. Схожие каталитические системы используют и при его получении путем гидрирования CO₂. Однако в этом случае катализаторы обладают рядом недостатков, которые делают их использование в данном процессе малоэффективным. В частности, ускоряется протекание побочной реакции восстановления CO₂ до CO, которая приводит к значительному снижению выхода и селективности по метанолу. Другая проблема заключается в частичной дезактивация CuZn катализаторов при их контакте с одним из побочных продуктов реакции – водой. В этой связи весьма актуальной задачей является поиск новых каталитических систем синтеза метанола, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью. В частности, интересные результаты были получены для интерметаллических катализаторов на основе Pd[2,3]. Настоящая работа посвящена исследованию формирования интерметаллических фаз в системах состава Pd_xM_y (где M=Fe, Ga, In) комплексом физико-химических методов (РФА, ИК-СО, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция N₂), а также изучению зависимостей каталитических характеристик этих систем в реакции гидрирования CO₂ от состава интерметаллидов. Полученные результаты указывают на перспективность использования PdIn-интерметаллидов в качестве катализаторов получения метанола из CO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00510).

Список литературы

- [1] Olah G.A., Goepfert A., Surya Prakash G.K. // *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. // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2018. V. 220. P. 9-18.
- [3] Snider J. L. et al // *ACS Catal.* 2019. V. 9. P. 3399-3412.

Получение толстостенных заготовок из кварцевой керамики с применением электрофореза

Конкина К.А.¹, Маслова Е.В.², Анашкина А.А.^{1,2}

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

²АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», Обнинск, Россия
E-mail: konkina.ks@mail.ru

Кварцевая керамика – перспективный термостойкий материал со стабильными диэлектрическими характеристиками [1]. Для устранения двух главных недостатков (длительность процесса и неравномерное распределение физико-механических свойств по объёму заготовки) традиционного метода формования толстостенных заготовок – шликерного литья в пористые формы – была применена возможность формования с помощью электрофореза [2].

Оптимальный параметр формования: 16 мА. Были достигнуты сокращение по времени формования в 21 раз и высокий уровень равномерности свойств различных фрагментов (табл. 1), определенных на цилиндрической заготовке толщиной 70 мм и высотой 50 мм (межэлектродное расстояние) и идентичной по размерам заготовки из гипсовой формы. Результаты рентгенофазового исследования свидетельствуют о положительном влиянии медных электродов, касающихся поверхности и не провоцирующих образование кристаллизации.

Таблица 1. Свойства образцов при двух различных видах формования.

Наименование параметра	Способ формования	
	Шликерное литье	Электрофоретическое формование
Кажущаяся плотность сырца $\rho_{с.}$, г/см ³	1,85 - 1,91	1,89 - 1,91
Кажущаяся плотность обожженной заготовки $\rho_{об.}$, г/см ³	1,93 - 2,00	1,97 - 1,99
Предел прочности $\sigma_{изг.}$, МПа	49,1-71,4 ($\pm 1,2$)	62,8-69,7 ($\pm 1,2$)

Полученные данные свидетельствует о высоком качестве полученного изделия и об улучшении технологического процесса. Дальнейшие исследования будут направлены в сторону усовершенствования метода.

Список литературы

- [1] Харитонов Д.В., Тычинская М.С., Анашкина А.А., Макаров Н.А., Лемешев Д.О. Учеб. Пособие. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. - 120 с.
[2] Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В. // Огнеупоры и техническая керамика. 2003. №2. С.20-25.

Изготовление и характеристика остеопластических композитов из гидроксиапатита, волластонита, хитозана и карбоксиметилцеллюлозы

Короткова А.В.¹, Чиканова Е.С.¹, Солоненко А.П.²

¹Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия

²Омский государственный медицинский университет, Омск, Россия,

E-mail: arina04nk@mail.ru

Композитные материалы в медицине решают широкий спектр практических задач, связанных с улучшением здоровья человека [1]. В травматологии и ортопедии используются материалы, сочетающие биodeградируемые полимеры с неорганическими солями, чаще всего фосфатами кальция [2]. В настоящее время перспективным считается подбор многокомпонентных составов неорганических наполнителей, выполняющих разные функции и улучшающие характеристики трансплантатов. В частности, интерес вызывает сочетание фосфатов и силикатов кальция [3].

В работе изготовлены пористые материалы из порошков, содержащих синтетический гидроксиапатит (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) и волластонит (ВТ, $\beta\text{-CaSiO}_3$) в соотношениях 0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20 и 100/0, геля хитозана с молекулярной массой 200 кДа и степенью деацетилирования 90% и раствора карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Подобраны условия получения гранул в различных формах – цилиндров, сфер и полусфер диаметром 4 мм (рис. 1а).



Рис. 1. ГА/ВТ 80/20 0.5 г/мл 2% хитозана 2% КМЦ:

а – фотография образцов в форме сферы, б – смачиваемость образца

Полученные материалы пористые, шероховатые и гидрофильные. Размеры пор в основном равны 0,2–1,0 мкм, но встречаются и более крупные 2–6 мкм. Плотность образцов

находится в пределах от 2,76 до 3,48 г/см³ в зависимости от состава образца. Микротвёрдость гранул была определена по методу Виккерса при нагрузке 0,2НV и варьируется от 3,04 до 5,38. Методами ИК-Фурье спектроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией и сканирующей электронной микроскопией изучены фазовый, функционально-групповой состав и морфология полученных материалов.

Список литературы

- [1] Повернов П.А., Шибряева Л.С., Люсова Л.Р., Попов А.А. // Тонкие химические технологии. 2022. Т.17. №6. С. 514–536.
- [2] Рождественский А.А., Дзюба Г.Г., Ерофеев С.А., Солоненко А.П., Цикунова Ю.С., Рождественский А.С., Ярмоленко А.И., Лысенко С.В. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2023. №3. С. 25–30.
- [3] Ge R., Xun C., Yang J., Jia W., Li Y. // Biomedical Materials. 2019. №14. С. 12.

Анализ изотопного состава урана в твердых радиоактивных отходах конверсионного уранового производства

Космычѐв А.С., Семенищев В.С., Наливайко К.А.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.

Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: a.kosmychev@mail.ru

Развитие атомной энергетики немислимо без решения проблем, связанных с развитием сырьевой базы и с обращением с радиоактивными отходами. При этом радиоактивные отходы генерируются на всех этапах ядерного топливного цикла, начиная с добычи урановых руд и заканчивая переработкой облученного топлива. На сегодняшний день на предприятиях ГК «Росатом» хранятся миллионы тонн отвалов от переработки урановых руд в 1950-х – 1970-х годах по старым технологиям, которые потенциально могут стать сырьем для доизвлечения урана. Для этого необходима инвентаризация таких отходов по ряду параметров, в частности, по изотопному составу урана, поскольку в такие отходы зачастую попадал и обедненный уран. В данной работе был проанализирован изотопный состав урана в 12 образцах твердых РАО одного из старейших российских предприятий по переработке урана. Уран из образцов шламов выщелачивали серной кислотой, после чего проводили концентрирование и очистку урана на анионите АМП в статических условиях. Десорбцию урана проводили раствором, содержащим азотную кислоту и нитрат аммония. После этого из десорбата проводили электроосаждение урана на стальные диски, которые измеряли на альфа-спектрометре. Примеры полученных альфа-спектров урана приведены на рис. 1. Результаты показали, что в 5 пробах содержится уран, близкий по изотопному составу к обедненному, тогда как в 7 пробах содержится природный уран. В результате работы были выявлены локации с отходами, содержащими значительные количества коммерчески привлекательного природного урана, который потенциально может быть извлечен из этих отходов.

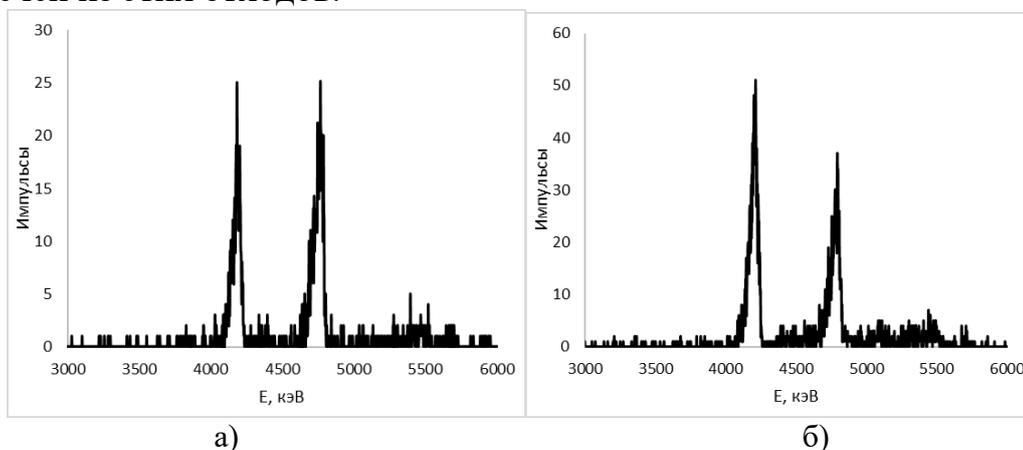


Рис. 1. Альфа-спектры образцов урана из твердых РАО (а – природный уран, б – обедненный)

Легирование углеродных слоев атомами переходных металлов

Кравченко А.С., Здоровейщев Д.А., Данилов Ю.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: alina272002@mail.ru

Углеродные пленки представляют значительный практический интерес. В частности, они могут быть использованы в качестве защитного покрытия деталей, а также могут применяться как активные и пассивные материалы в приборах спин-и опто-электроники. Важной является задача разработки методов нанесения углеродных слоев (С-слоев) на различные поверхности, а также их модифицирования легированием. В настоящей работе представлены результаты исследования свойств С-слоев, изготовленных методом импульсного лазерного нанесения (ИЛН) в вакууме. Для распыления мишени (пирографита) использован АИГ:Nd лазер, работающий на второй гармонике (532 нм), с длительностью импульса 10 нс, частотой повторения 15 Гц и плотностью энергии в импульсе 250 мДж. Лазерное излучение сфокусировано на мишени в пятно площадью $\approx 1.5 \text{ мм}^2$. Образовавшийся поток лазерной плазмы попадает на подложку, которая обычно нагревается до 200 - 500°C. Скорость нанесения С-слоев составляет $\sim 0.2 \text{ нм/с}$. В качестве подложки использованы монокристаллические пластины Si, Ge или GaAs, а также структуры SiO₂/Si. Для изучения свойств С-слоев использованы методы комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, измерения эффекта Холла. Нелегированные С-слои, нанесенные при 500°C, обнаруживают в спектрах КРС характерные для графеноподобных структур пики D (вблизи волнового числа 1380 см⁻¹) и G ($\sim 1600 \text{ см}^{-1}$). Согласно общепринятой терминологии [1], пик D ассоциируется с наличием дефектов в графеновой плоскости, пик G – линия, типичная для графитоподобных материалов с sp² связями между атомами углерода. Наблюдаются также линии 2D (при 2730 см⁻¹) и D+D' (2950 см⁻¹). Их присутствие и интенсивность по отношению к пику G позволяют идентифицировать С-слой как пленку, состоящую из графеновых зерен. Расчет по методике [1] дает число слоев графена ~ 5 , а размер зерна 5 – 7 нм. С-слои оказались устойчивыми к воздействию кислот, включая HF. Легирование С-слоев осуществляется в процессе ИЛН путем введения в мишень сектора из соответствующего переходного металла (Fe, Ni). Показано, что включение атомов этих элементов в количестве нескольких ат.% практически не изменяет структуру С-слоев. Эффект Холла для слоев С:Fe является аномальным (нелинейным по магнитному полю), что свидетельствует об их ферромагнитных свойствах. Исследованы также свойства композиций, представляющих собой периодические многослойные (не менее 5 периодов) структуры типа С(10нм)/Fe(3нм).

Список литературы

[1] Ferrari A.C. // Solid State Commun. 2007. V. 143. P. 47-57.

Опτικο-люминесцентные и сцинтилляционные свойства монокристаллов транс-стильбена, выращенных из раствора

Кулишов А.А.¹, Лясникова М.С.¹, Юрасик Г.А.¹, Постников В.А.¹, Каракаш А.И.², Волошин А.Э.¹

¹ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²НПП «Доза», Зеленоград, Россия

E-mail: kulishov.a@crys.ras.ru

Среди органических сцинтилляторов *транс*-стильбен обладает большей радиационной стойкостью и более коротким временем высвечивания (6.4 нс для возбуждения γ -излучением [1] и 8.5 нс для возбуждения α -излучением [2]), чем *пара*-терфенил, нафталин, и антрацен [1]. Это позволяет использовать его в экспериментах, где требуется регистрация интенсивного излучения. Разработана методика выращиванию объемных монокристаллов *транс*-стильбена из растворов. С целью использования в качестве элемента сцинтилляционного детектора на основе выращенных из раствора монокристаллов *транс*-стильбена в настоящей работе исследованы их оптико-люминесцентные свойства при УФ возбуждении и сцинтилляционные характеристики при воздействии гамма- и рентгеновского излучений. Изготовлен элемент размером (17×12×5 мм) из монокристалла *транс*-стильбена выращенного из раствора анизол. Фазовый анализ монокристаллического элемента и его кристаллографическая ориентация исследованы на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600. Спектр пропускания монокристаллического элемента *транс*-стильбена, измеряли на спектрофотометре Cary 300 UV-Vis. На установке ДТС производства СКБ ИК АН выполнена рентгеновская топография монокристаллического элемента. Спектр фотолюминесценции кристалла измерен с помощью спектрофлуориметра Shimadzu RF-5301PC. Также определено время жизни фотолюминесценции монокристаллического образца с помощью спектрофлуориметра FluoTime 300 (PicoQuant, Германия). Проведены исследования световых выхода элемента при облучении гамма- и рентгеновским излучением. В качестве образцов сравнения использовали сцинтилляционный детектор на основе выращенного из расплава монокристалла стильбена цилиндрической формы размером 31.5×10 мм (ТУ-6-09-2101-79, СССР, 1982 г.) и коммерческий пластмассовый сцинтиллятор BC-408 (Bicron, США). Показано, что световой выход полученного кристалла не уступает световыходу сцинтиллятора на основе кристалла *транс*-стильбена, выращенного из расплава, и значительно превосходит световой выход коммерческого пластмассового сцинтиллятора.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН

Список литературы

[1] Birks J.V. // Pergamon Press. 1967.

[2] Katoh R.// Journal of Physical Chemistry C. 2009. Vol. 113, № 7.

Исследование влияния катализаторов на взаимодействие крахмала с лимонной кислотой в поле СВЧ

Курочкина Е.В., Гавриленко Г.А., Протопопов А.В.
 Алтайский государственный технический университет
 им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
 E-mail: a_protopopov@mail.ru

В ходе работы проведено взаимодействие крахмала с лимонной кислотой в среде толуола и четыреххлористого углерода в микроволновом поле в присутствии хлоридов поливалентных металлов. В полученных продуктах определяли содержание связанной лимонной кислоты.

Таблица 1. Степень замещения в полученном продукте при продолжительности синтеза 1 час

Катализатор	растворитель			
	Толуол		Четыреххлористый углерод	
	80 °С	120 °С	80 °С	120 °С
Хлорид алюминия	0,33	1,24	0,55	0,75
Хлорид олова	0,30	0,69	0,36	0,44

Исследование полученных продуктов методом ИК-спектроскопии (рисунок 1) показало образование сложноэфирных связей, при этом в продукте взаимодействия наблюдается увеличение полосы поглощения в области 1740 см^{-1} , характерной для колебаний сложноэфирной группы, что также свидетельствует о протекающем взаимодействии.

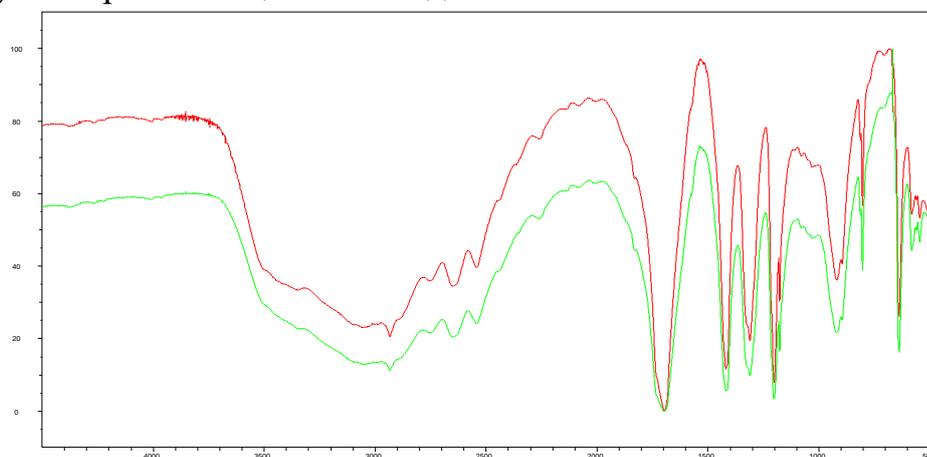


Рис. 1. ИК-спектр продукта ацилирования крахмала

Проведенные исследования показали возможность активации лимонной кислоты для взаимодействия с крахмалом в поле СВЧ. Применение солей поливалентных металлов показывает повышение реакционной способности, с увеличением валентности металла степень взаимодействия в реакции увеличивается.

Электрокинетические свойства гидроксиапатита в зависимости от рН среды

Кучеряев К.А., Чиканова Е.С., Штанский Д.В.

Национальный университет науки и технологий МИСиС, Москва, Россия

E-mail: k_kucheryaev@mail.ru

Кариес является самым распространенным заболеванием полости рта среди всех жителей планеты. Вследствие этого представляется необходимой разработка новых стоматологических препаратов, эффективно разрушающих и предотвращающих развитие кариеса. Гидроксиапатит (ГА) – основной минеральный компонент твердой ткани зубов, поэтому композиты на его основе находят широкое применение в стоматологии. Дзета-потенциал (ζ) является важным фактором при взаимодействии биоматериала с ферментами и микробной биопленкой. Его величина зависит от свойств исследуемого материала, таких как химический состав, морфология поверхности, состав окружающей жидкости и значения рН среды. Для снижения микробной активности и уменьшения риска развития воспалительных осложнений вокруг биоматериала необходимо, чтобы его поверхность обладала отрицательным электрическим потенциалом. В настоящей работе представлены результаты исследования электрокинетических свойств синтетического ГА от значения рН среды. Синтез порошка ГА проводился методом осаждения из растворов гидроксида кальция (ЧДА) и ортофосфорной кислоты (Ч) при контроле значений рН на уровне 9-12 с последующим старением в течение суток. После операции старения осадок фильтровался и прокаливался при 1000 °С. Полученный порошок является однофазным и характеризуется структурой гидроксиапатита. При изучении электрокинетического ζ -потенциала синтезированного порошка в буферах с разной кислотностью установлено отрицательное значение ζ -потенциала при кислых, нейтральных и основных значениях рН (рис. 1). Значения потенциала варьируются от -6,6 мВ (рН = 4,0) до -23,1 мВ (рН = 7,0). Наиболее отрицательное значение, соответствующее рН физиологических систем организма, является перспективным способом облегчения активности костных клеток и может оказаться полезным в качестве биологического применения.

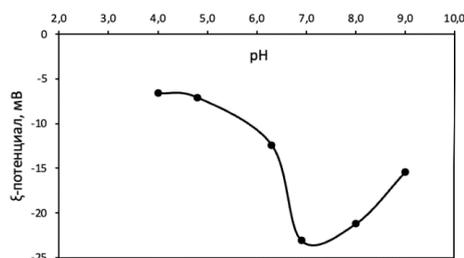


Рис. 1. Зависимость дзета-потенциала ГА от рН среды

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-19-00120-П)

Анализ состава осадков FeCO_3 , образующихся в процессе воздействия CO_2 на сталь

Лаптев А.М.^{1,2}, Вагапов Р.К.², Запевалов Д.Н.², Михалкина О.Г.², Чумаков К.В.¹

¹ Мытищинский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана, Мытищи, Россия

² ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ», Москва, Россия

E-mail: alptv30@gmail.com

Внутренняя коррозия газопроводов представляет существенные риски при их эксплуатации. Одним из ее видов является углекислотная коррозия (УКК), которая носит опасный локальный характер и возникает при взаимодействии поверхности стальной трубы с CO_2 -содержащим газом и сопутствующей влагой. Оценка степени воздействия УКК на сталь зависит от свойств образующихся продуктов коррозии в виде FeCO_3 и правильности выбора имитационных испытаний. В реальных условиях на трубах могут образовываться разные осадки, как с ячеистой структурой (рис. 1А), так и плотноупакованные (рис. 1Б).

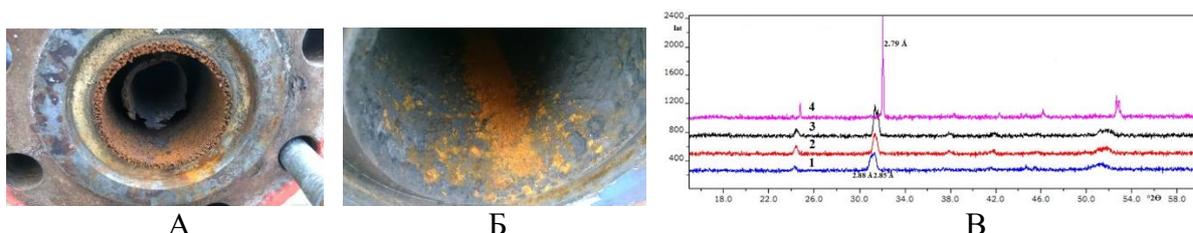


Рис. 1. Внешний вид осадков на трубе (А) и (Б), дифрактограмма осадков (В).

В FeCO_3 катион Fe может частично замещаться на катион Ca. Это связано с изоструктурностью кристаллической структуры FeCO_3 . Обработка данных анализа FeCO_3 методом рентгеновской дифракции показала, что в моделях вод разного состава образуются следующие нестехиометрические $\text{Ca}_{0,28-0,31}\text{Fe}_{0,72-0,69}\text{CO}_3$ (линии 1-3 на рис. 1В) по сравнению с 3% раствором NaCl (линия 4 на рис. 1В), где образовался стехиометрический FeCO_3 . Нестойкие к потоку среды осадки отслаиваются при испытаниях и на их месте образуются локальные коррозионные дефекты. Это видно по результатам испытаний на коррозионном стенде (табл. 1), выполненных в водах с разной минерализацией (M) при парциальном давлении CO_2 0,1 МПа и температуре 60°C. Наблюдаются повышенные значения скорости общей ($K_{\text{общ.}}$) и локальной ($K_{\text{лок.}}$) коррозии стали. Значение $K_{\text{лок.}}$ наиболее высоко и растет до 2 мм/год с повышением M до 11 г/дм³.

Таблица 1. Результаты гравиметрического определения скорости УКК

M , г/дм ³	$K_{\text{общ.}}$, мм/год	$K_{\text{лок.}}$, мм/год	Вид образца № 1	Вид образца № 2
1	0,291	0,634		
11	0,244	2,111		

Синтез и свойства антибактериальных фосфатов кальция, допированных катионами никеля и кобальта

Лебедев В.Н.¹, Дейнеко Д.В.¹, Фадеева И.В.², Аксенов С.М.³, Волков С.Н.³

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

²ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

³Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ КНЦ
РАН, Анатиты, Россия

Email: vladimir.lebedev@chemistry.msu.ru

Керамика на основе низкотемпературной модификации фосфата кальция (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) используется в медицине для восстановления поврежденной костной ткани благодаря её химическому подобию минеральной составляющей кости [1]. Риск бактериальной инфекции в послеоперационном периоде требует применения антибиотиков, что остается сложной проблемой из-за резистентности бактерий и образования биопленок на поверхности имплантата. Следовательно, существует необходимость в разработке новых материалов, которые не только обладают остеокондуктивными свойствами, но и проявляют ингибирование роста распространенных штаммов микроорганизмов и способствуют предотвращению образования биопленок на поверхности материала.

Целью данного исследования являлось изучение влияния замещений ионов кальция на катионы Ni^{2+} и Co^{2+} , выявление влияния такого замещения на состав и структуру β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а также на физико-химические и биологические свойства последних.

Образцы $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x=0, 0.33, 0.5, 0.67, 1, 1.33, 1.58$) и $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x=0, 0.33, 0.5, 0.67, 1$) были получены высокотемпературным твердофазным синтезом. В качестве исходных реагентов использовали $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), CaCO_3 (99.9%), NiO (76.0%) и Co_3O_4 (99.9 %). Фазовый анализ показал, что все образцы принадлежат структурному типу β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Тесты на биологическую совместимость проводили на клеточной линии мезенхимальных стволовых клеток. *In vitro* исследования образцов выявили отсутствие цитотоксичности данных материалов. Исследования на антибактериальную активность проводились на пяти различных штаммах микроорганизмов: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*. Таким образом, полученные структуры являются биосовместимыми и перспективны для получения из них медицинских материалов.

Список литературы:

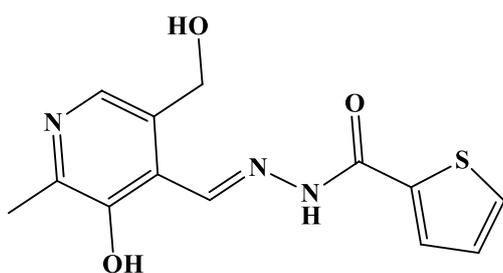
[1] Walsh, W.R., Vizesi, F., Michael, D., Auld, J., Langdown, A., Oliver, R., Yu, Y., Irie, H., Bruce, W. // *Biomaterials*. 2008. 29. P. 266–271.

Электрохимическое осаждение никеля в присутствии добавок
цефтриаксона и гидразона пиридоксаля

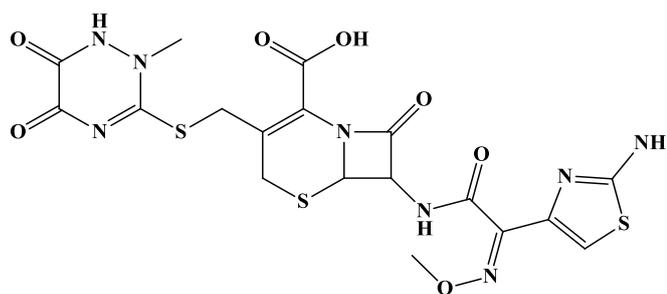
Лебедев Г.Д., Акулинина А.А., Рощин И.С., Ларионов А.В., Гамов Г.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: alexbas@yandex.ru

Электрохимическое никелирование является вторым по распространенности процессом после цинкования для получения защитно-декоративных покрытий. Электрохимическое осаждение металлов в присутствии органических соединений различной природы представляет научный и прикладной интерес [1]. В зависимости от молекулярной структуры и реакционной способности по отношению к ионам металлов органические вещества могут оказывать большое влияние на качество гальванических осадков. В данной работе исследован эффект добавок известного антибиотика цефтриаксона и гидразона пиридоксаля (Рис. 1) на качество гальванических покрытий.



Гидразон пиридоксаля и гидразида
тиофен-2-карбоновой кислоты



Цефтриаксон

Рис. 1. Структурные формулы использованных органических добавок

В качестве базового электролита использовали раствор, содержащий $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 220 г/л и H_3BO_3 – 30 г/л. Электролиз проводили при $t = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4.5$, $i_k = 0.5\text{-}2$ А/дм². Толщина покрытия составляла 3-9 мкм, концентрация органических веществ варьировалась в пределах 0.05 – 0.2 г/л.

Изучено комплексообразование органических соединений с ионами Ni^{2+} , учтено влияние борат-ионов. Отмечено, что несмотря на существенное различие в устойчивости комплексов цефтриаксона ($\lg \beta_{1:1} = 1.45 \pm 0.03$) и гидразона ($\lg \beta_{1:2} = 10.3 \pm 0.1$), в присутствии обеих добавок получены блестящие никелевые покрытия, обладающие отражательной способностью $>80\%$. Добавки в 2-2,5 раза снижают уровень шероховатости покрытий, увеличивают их однородность, микротвердость, многократно снижают пористость и внутренние напряжения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-73-10009).

Список литературы

[1] Голубчиков О.А., Ларионов А.В., Балмасов А.В., Семейкин А.С. // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7. №3 С. 225-232.

Получение импортозамещенного реактивного глинозема для производства корундовых огнеупорных бетонов

Левин Г.Э., Виноградова Л.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново Россия*

E-mail: glevin2009@yandex.ru

Техническое перевооружение на металлургических предприятиях России на сегодняшний день является одной из самых важных задач: вводятся в эксплуатацию новые агрегаты ковш-печи, реконструируются сталеплавильные агрегаты, как ДСП, так и конверторы, строятся новые вакууматоры, строятся новые электрометаллургические комплексы. В связи с чем, растет спрос на огнеупорные материалы. Особенное внимание уделяется огнеупорному бетону, так растет доля применения в промежуточных ковшах МНЛЗ, осуществляется переход к использованию для футеровки дна и стен сталеразливочного ковша. Металлурги стремятся к снижению затрат и убытков, связанных с использованием огнеупорных материалов. На сегодняшний день данную задачу усложняют введенные санкции по отношению к Российской Федерации. В результате которых, многие поставщики огнеупорного сырья прекратили поставки, в следствии происходит рост цен на огнеупоры и вопрос импортозамещения стоит достаточно остро. Одним из самых востребованных материалов стал реактивный глинозем, который используется в корундовых огнеупорных бетонах для футеровки стен и дна сталеразливочного ковша. Качество отечественного реактивного глинозема по техническим характеристикам в России сильно уступает импортному аналогу СТС - 20 фирмы «ALMATIS», в связи с чем, проведен ряд работ, направленных на улучшение технологической линии производства реактивного глинозема. Проведены работы по подбору затворителя, в результате произвели замену КМЦ на техническую воду, что позволило снизить количество вводимых примесей, а так же снизить себестоимость продукта [1]. Осуществили замену туннельной печи на вращающуюся, что привело к повышению содержания фазы α - корунда по всему объему материала вследствие более равномерного обжига. Провели замену вибрационной мельницы на вертикальную шаровую мельницу, что позволило получить материал с гранулометрическим составом близким к импортному, так же снизили содержание оксида железа (3). Данное исследование выполнено на базе АО «Боровичский комбинат огнеупоров».

Список литературы

[1] Г.Э. Левин, Виноградова Л.А. // XXV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). 2022. – С. 319

Влияние атомно-кластерной технологии обработки на поверхность полимеров для имплантатов

Лещенко А.Н., Пестов С.М.

Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия

E-mail: stu840168@gmail.com

Полимеры являются перспективными материалами для медицинских имплантатов. Для повышения их биоактивности требуется модификация поверхности. Перспективным направлением является обработка поверхности полимера атомно-кластерным пучком аргона, что позволяет, не загрязняя поверхность, проводить сглаживание поверхности с минимальным повреждением приповерхностного слоя.

Проведены комплексные исследования (атомно-силовой микроскоп Smart SPMТМ-1000 - шероховатость, Sigma 701 (Biolin Scientific) - краевые углы смачивания поверхности водой при 20 °С, объем капли - 1 мкл) образцов полимерных пленок полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) и полипропилена (ПП) до и после атомно-кластерной (АК) обработки (Режимы обработки: 20 кэВ, $1,25 \div 5,0 \cdot 10^{16}$ атомов Ar/cm², время обработки 10 - 60 мин.).

Краевой угол смачивания поверхности ПП водой снизился на 5-10° в зависимости от режима обработки и средняя (S_a) шероховатость поверхности - с 25 до 20 нм.

С увеличением времени обработки происходит увеличение углов смачивания образцов ПЭЭК (с 88.2 до 96.5° при 30 мин. обработки), а также происходит снижение среднеквадратичной (S_q) и средней (S_a) шероховатости (S_q - с 3.505 до 3.000 и S_a - с 2.505 до 3.000 нм соответственно). В результате увеличения времени АК обработки до 30 минут увеличивается гидрофобность поверхности и происходит ее сглаживание.

При культивировании на модифицированной кластерным воздействием поверхности мезенхимные стволовые клетки человека показывают более высокую адгезионную и пролиферативную активности.

Данный способ модификации поверхности полимерных материалов с использованием атомно-кластерных технологий позволяет повысить биологическую активность имплантационных полимерных материалов без изменения химического состава поверхности.

**Прямоточный абсорбер для проведения
газожидкостных процессов, сопровождаемых химической реакцией**

Лимин Е.В., Назаренко Д.И., Афанасьева А.А.

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

E-mail: dir@gosniiokht.ru

Насадочные абсорберы применяются в различных технологических процессах химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и других отраслей промышленности. Использование таких аппаратов возможно для получения химических веществ в двухфазных газожидкостных системах и для очистки газов от вредных примесей. Для проведения процессов химической абсорбции требуются аппараты, работающие в широком диапазоне соотношений газ-жидкость, с высокими концентрациями абсорбента, в присутствии коррозионно активных веществ. Применяемые на настоящий момент в химической промышленности абсорберы не отвечают предъявляемым требованиям. Для проведения абсорбционных процессов, сопровождаемых химической реакцией, был разработан аппарат новой конструкции [1]. Новая модель абсорбера отличается от существующих абсорберов следующими особенностями:

1. Массообменная секция заполнена плотно уложенной шарообразной керамической насадкой, обеспечивающей максимальное диспергирование газовой фазы в растворе, способствующей повышению турбулизации газожидкостного слоя и увеличению степени обновления межфазной поверхности.

2. Специальная конструкция конической части диффузора абсорбера позволяет минимизировать гидравлическое сопротивление.

3. Щелевые распределительные тарелки имеют конструкцию, предотвращающую перекрытие их прорезей при загрузке шарообразной керамической насадкой. Это позволяет более равномерно распределить газовую фазу в потоке несущей среды и снижает гидравлическое сопротивление.

3. Все детали, контактирующие с газожидкостным потоком, выполнены из неметаллических материалов.

4. В абсорбере реализовано прямоточное движение фаз, что позволяет работать с большими скоростями двухфазного потока (до 10 м/с).

Предлагаемая конструкция насадочного абсорбера позволяет увеличить поверхность массообмена и создать максимальный контакт фаз, обеспечивает равномерность и высокую интенсивность распределения газовой фазы по всему объему жидкости.

Список литературы

[1] Пат. 221515 РФ. Прямоточный абсорбер / Лимин Е.В., Назаренко Д.И., Казаков П.В. и др.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ГосНИИОХТ» - № 2023115463; заявл. 13.06.2023; опубл. 09.11.2023, Бюл. № 31.

Разработка технологии получения метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов

Лисицына Е.А., Тупиков А.С.

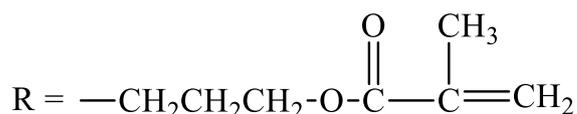
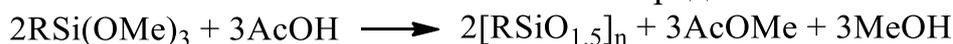
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

E-mail: trfr1405@yandex.ru

Полимерные материалы обладают сочетанием различных уникальных свойств, таких как высокая прочность, легкость, эластичность и долговечность, что позволяет использовать их во множестве областей. Однако существует проблема, касающаяся традиционно низких показателей адгезии полимерных материалов к другим поверхностям. С этой точки зрения, большой интерес представляют функциональные силсесквиоксаны, способные легко совмещаться с полимерными и биологическими системами и поверхностями.

В настоящее время олигомерные органосилсесквиоксаны, содержащие в органических радикалах различные функциональные группы, находят широкое применение во множестве областей, в частности в медицине при изготовлении метакрилатсодержащих пломбирочных стоматологических композиций.

Наиболее перспективным методом синтеза олигосилсесквиоксанов является ацидогидролитическая поликонденсация, обладающая рядом таких преимуществ, как возможность проведения реакции без растворителя, высокая скорость, простой способ очистки целевых продуктов, регулирование структуры образующихся продуктов. Общая схема такой реакции с участием γ -метакрилоксипропилтриметоксилана (А-174), уксусной кислоты и каталитических количеств соляной кислоты представлена ниже:



В ходе представленной работы был исследован подход для создания технологической схемы производства метакрилатсодержащих силсесквиоксанов. Также было проведено масштабирование синтеза с целью установления влияния условий процесса на состав и структуру получаемого олигомера. Результаты данного исследования в дальнейшем могут послужить основой для создания опытной линии производства функциональных олигосилсесквиоксанов.

**Композитные материалы на основе магнетита и пористого стекла:
получение и коллоидно-химические свойства**

Лопатина Е.С.¹, Волкова А.В.¹, Ермакова Л.Э.¹, Антропова Т.В.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st102216@student.spbu.ru

В последнее время значительно возрос интерес к созданию новых современных высокоэффективных и экологически безопасных композиционных материалов, обладающих широким спектром функциональных свойств. Материалы на основе пористого кремнезема и магнетита, особенно их композиты, остро востребованы при решении актуальных задач экологии, медицины, аналитического приборостроения, лазерных, сенсорных и биотехнологий, микроэлектроники, фотоники, оптики и т.д. Изучение процессов сорбции и электрокинетических свойств композитных материалов в водных растворах красителей и солей тяжелых металлов является чрезвычайно актуальным с точки зрения перспектив их возможного применения.

В рамках работы получены порошки магнетитсодержащих композитов на основе высококремнеземного пористого стекла (ПС) (средний диаметр пор ~ 60 нм, объемная пористость 0.76) с содержанием железосодержащей фазы 5 – 20 мас. %. Образование фазы магнетита и формирование композитных частиц подтверждено методами РФА, спектроскопии КР, СЭМ, ЭДС. Изучены адсорбционные и электрокинетические свойства композитных частиц в растворах катионного красителя Родамина Б и хлорида никеля при различных значениях ионной силы и рН.

Показано, что на электрокинетические свойства композитных частиц в растворах $NiCl_2$ при малых концентрациях ионов Ni^{2+} в первую очередь оказывает влияние содержание фазы магнетита в композитном порошке, а при достаточно высоком содержании ионов никеля – их специфичность по отношению к оксидным поверхностям. Установлено, что величина адсорбции Родамина Б на композите в первую очередь определяется положением точки нулевого заряда и специфичностью органических ионов к силикатной поверхности, а дзета-потенциал композитных частиц – различием в специфичности органических катионов к поверхности магнетита и оксида кремния. Величина адсорбции красителя для всех исследованных материалов линейно возрастает при увеличении содержания Родамина Б, что может быть связано как с возможностью полимолекулярной адсорбции красителя, так и высокой специфичностью органического иона.

Работа частично выполнена в рамках проекта ИХС РАН FFEM-2022-0004 (Гос. регистрация № 1021050501068-5-1.4.3). Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ.

Физико-химические свойства кварцовидных стекол, содержащих цезий

Лушанкин Я.П.¹, Цыганова Т.А.¹, Мякин С.В.², Куриленко Л.Н.¹, Анфимова И.Н.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lushankin2201@gmail.com

Кварцовидные стекла (КС), содержащие цезий, являются перспективным материалом для применения в электронно-лучевых технологиях с применением источников гамма-излучения. Они могут также использоваться как модельные стекла для прототипов контейнеров для захоронения жидких радиоактивных отходов. Другое направление применения КС связано с перспективой использования этого материала при создании оптических волноводов, в установках медицинского значения. В работе синтез КС осуществляется путём последовательной кислотной обработки двухфазного стекла (состав по анализу, мол%: $6.8\text{Na}_2\text{O} \cdot 22.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70.4\text{SiO}_2 \cdot 0.19\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.52\text{F}$), затем пропитки пористых стекол (ПС) водными растворами CsNO_3 и термообработки при температурах не выше 900°C . Исследование микротвердости синтезированных КС показало, что введение CsNO_3 в состав высококремнеземных стекол привело к уменьшению микротвердости (по Виккерсу) с 7.544 до 4.752 ГПа, что, вероятно, связано с образованием менее прочных химических связей.

Исследования функционального состава поверхности методом адсорбции кислотно-основных индикаторов показали, что с введением цезия в состав КС изменяется содержание бренстедовских основных с pK_a 8,8 (группы Cs-OH), кислотных центров с pK_a 5,0 и 6,4 (группы $\equiv\text{SiOH}$ и $=\text{Si}(\text{OH})_2$, соответственно) в зависимости от содержания Cs_2O (0.76 - 1.73 масс. %) в КС, связанного с условиями пропитки ПС водными растворами CsNO_3 (концентрация 0.3-0.6 М, время пропитки 1-6 суток). Полученные результаты отражают сложный процесс, происходящий в водной среде на поверхности КС, включая связывание кислотных гидроксильных групп вводимым цезием, восстановление естественных для поверхности стекла кислотных гидроксильных групп за счет вымывания цезия и образование основных групп.

Была оценена токсичность КС по анализу способности организмов *Paramecium caudatum* (инфузория туфелька) реагировать после контакта с КС на присутствие в водных растворах веществ, представляющих опасность для их жизнедеятельности, и направленно перемещаться по градиенту концентраций этих веществ, избегая их вредного воздействия. Все растворы показали допустимый уровень токсичности ($T \leq 0,40$), что свидетельствует об их безопасности. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

Определение свойств нативного пектина и его медного комплекса

Мамедов Э.И., Калмыкова Е.Н.

Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия

E-mail: elik.mam@mail.ru

К настоящему времени показано, что низкомолекулярные пектины эффективны в качестве биосорбентов для выведения ионов тяжелых металлов, а высокомолекулярные в пищевой промышленности в качестве желирующих агентов. В последние 20 лет активно развивающимся направлением для создания композитных материалов с заданными свойствами является получение металлокомплексов на основе пектинов с включением катионов металлов (Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} и Mg^{2+}) [1]. В данной работе представлены результаты выделения пектина из тыквы сорта «Мичуринская», выход 29%. Изучено влияние факторов на синтез пектиновых металлокомплексов (степень этерификации, температура) с учетом которых получены комплексы с катионами Cu^{2+} [2], с выходом 5%.

Проведена сравнительная характеристика физико-химических свойств (кинематической вязкости и молекулярной массы) нативного и модифицированного пектинов.

Определение кинематической вязкости и молекулярной массы осуществлено вискозиметрическим методом [2]. Результаты исследования физико-химических свойств представлены на рис. 1.

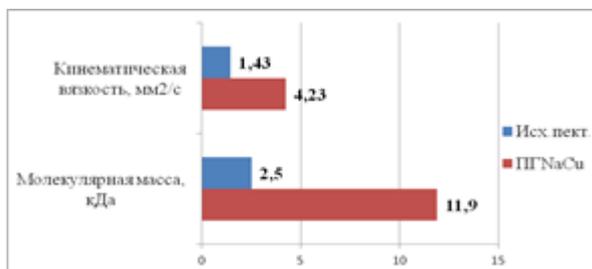


Рис. 1. Сравнительная характеристика физико-химических свойств исходного пектина и медного комплекса (ПГNaCu)

Установлено, что металлокомплекс обладает большей молекулярной массой и кинематической вязкостью в отличие от пектина. Полученные данные позволяют рекомендовать нативный и модифицированный пектины для биомедицинских целей.

Список литературы

- [1] Minzanova S.T., Mironov V.F., Vyshtakalyuk A.B., Tsepaeva O.V. et al. // Carbohydrate Polymers. 2015. V. 134. P. 524-533.
 [2] Мамедов Э.И., Кольцов В.А., Калмыкова Е.Н. // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2023. Т. 85. С. 254-262.

Превращение прямогонной бензиновой фракции газоконденсата на Ni-Cu/HZSM-5 биметаллических катализаторах

Мамедов С.Э.¹, Ахмедова Н.Ф.¹, Мамедов Э.С.², Исмаилова С.Б.¹

¹*Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан*

²*Филиал Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова*

Баку, Азербайджан

E-mail: sabitmamedov51@mail.ru

Для переработки низкооктановых бензиновых фракций в высокооктановые компоненты моторных топлив широко используется процесс каталитического риформинга в присутствии бифункциональных катализаторов. Однако процесс каталитического риформинга имеет существенные недостатки: высокая температура процесса (500-530⁰С), проведение процесса под давлением водорода (2,0-3,0 МПа), сложная регенерация катализатора и высокие энергетические затраты. Кроме того, высокое октановое число катализата риформинга обеспечивается, в основном, высоким содержанием ароматических углеводородов. В связи с этим более перспективным может быть низкотемпературный процесс каталитического риформинга в отсутствие водорода при атмосферном давлении с использованием бифункциональных катализаторов на основе цеолита ZSM-5. Целью настоящей работы явилось изучение эффекта влияния природы и концентрации модифицирующих металлов (Cu, Ni) на каталитические свойства цеолита ZSM-5 в процессе безводного риформинга прямогонной бензиновой фракции. Катализатор готовили методом пропитки цеолита HZSM-5 водными растворами ацетатов меди и никеля. Опыты проводили в проточной установке со стационарным слоем катализатора (3 см³) в интервале температур 350-430⁰С, объёмной скорости подачи сырья 2ч⁻¹ в отсутствие водорода. Углеводородный состав сырья (мас.%): н-парафиновые – 33,7; изопарафиновые – 30,8; нафтены – 30,4; ароматические углеводороды – 5,1. Октановое число сырья по ИМ -59,7. Показано, что в присутствии HZSM-5 в основном протекает крекинг и ароматизация углеводородов. В интервале температур 380-430⁰С выход жидких продуктов составляет – 60,1-64,2%, а в катализате содержание ароматических углеводородов возрастает с 5,1 до 15,2 -17,3%. Содержание изопарафиновых углеводородов практически не изменяется. В течение 1-2 часовой работы содержание кокса на поверхности катализатора достигает до 7,3%. Введение меди в количестве 1,0-2,0 мас.% в состав HZSM-5 приводит к существенному возрастанию содержания изопарафиновых (до 37%) и ароматических углеводородов (до 22,9%). При температуре реакции 380⁰С по сравнению HZSM-5 выход катализата возрастает до 69,1%, а содержание кокса снижается до 3,4%. Дополнительное модифицирование катализатора 2,0% Cu/HZSM-5 никелем в количестве 0,5-1,0 мас.% способствует увеличению его изомеризирующей активности. При 380⁰С на биметаллическом катализаторе 1,0 Ni2,0% Cu/HZSM-5 содержание изопарафинов возрастает до 41,5%. Причём в присутствии биметаллического катализатора при температуре 380⁰С содержание ароматических углеводородов не превышает 20,5%. Высокое октановое число катализата (ОЧ=86) обеспечивается за счёт изопарафиновых и ароматических углеводородов.

Изомеризация лёгкой бензиновой фракции (н.к.- 62⁰С) газоконденсата на Pt-содержащем бицеолитном катализаторе.

Мамедов Э.С.², Мирзалиева С.Э.¹, Ахмедова Н.Ф.¹, Мамедов С.Э.¹

¹Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

²Филиал Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова,

Баку, Азербайджан

E-mail: sabitmamadov6@gmail.com

Ужесточение требований к защите окружающей среды заставили нефтепереработчиков повысить эффективность сгорания топлив и снизить вредные выбросы автомобильным транспортом до норм стандартов «Евро-4» и «Евро-5». Эти стандарты регулируют содержание в автомобильных выхлопах токсичных веществ. Бензины, отвечающие стандартам «Евро» отличаются низким содержанием олефиновых (0,7-1,1%) и ароматических углеводородов (не более 31-34%), серы (не более 2-9 мг/кг), бензола (не более 0,8-1,0 %). Снижение содержания ароматических углеводородов можно добиться путём увеличения в бензинах содержания изопарафиновых углеводородов C₅-C₆. Эти соединения могут быть получены изомеризацией соответствующих н-парафинов, являющихся компонентами бензиновых фракций н.к.- 70⁰С и стабильного газоконденсата. Для преобразования низкооктановых компонентов газоконденсата (н-пентан, н-гексан) в высокооктановые углеводороды (изооктан, изогексаны) не необходим катализатор с повышенной молекулярно-ситовой селективностью по отношению к изомеризации н-парафиновых углеводородов. Учитывая высокую избирательность среднепористого цеолита ZSM-5 к н-пентану, и высокую избирательность широкопористого цеолита к продуктам изомеризации н-гексана нами были приготовлены Pt-содержащие бицеолитные катализаторы и исследованы их каталитические свойства в изомеризации легкой бензиновой фракции (н.к.-62⁰С) газоконденсата. Эксперименты проводили в проточной установке с кварцевым реактором загрузкой 2г бицеолитного катализатора в интервале температур 270-320⁰С, объёмной скорости подачи сырья 2ч⁻¹ в присутствии водорода. Показано, что в присутствии бицеолитного катализатора при 320⁰С октановое число (ОЧ) газоконденсата повышается с 69 до 85 по исследовательскому методу. Благодаря сочетанию пор цеолитов и высокой дисперсности платины на поверхности цеолитного катализатора происходит селективное превращение н-парафинов C₅-C₆ в высокооктановые изопарафиновые углеводороды. На бицеолитном катализаторе при 320⁰С отношение изо-C₅/ΣC₅ в исходном сырье возрастает с 33,4 до 84,4, а отношение 2,2-ДМБ/ΣC₆ с 9,3 до 17,6%. В процессе превращения газоконденсата происходит также раскрытие кольца нафтеновых углеводородов с образованием н- и изопарафиновых углеводородов и полное гидрирование бензола, содержащегося в сырье. (0,8%). Таким образом, Pt-содержащие бицеолитные катализаторы являются селективными катализаторами изомеризации легкой бензиновой фракции газоконденсата. При оптимальных условиях (320-330⁰С, v=2ч⁻¹, P₂/сырьё=3:1) октановое число катализата возрастает на 15-16 пунктов.

Безводородный риформинг прямогонной бензиновой фракции на биметаллических Zr-Co-содержащих катализаторах на основе цеолита типа ZSM-5

Мамедова А.З.², Мирзалиева С.Э.¹, Ахмедова Н.Ф.¹, Мамедов С.Э.¹

¹*Бакинский Государственный Университет*

²*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности*

E-mail: nargiz.akhmedova1@gmail.com

Безводородный риформинг прямогонных бензиновых фракций при относительно низких температурах (350-400⁰С), атмосферном давлении в присутствии металлоцеолитных катализаторов является перспективным процессом для получения ценных изопарафиновых и ароматических углеводородов [1,2]. Целью настоящей работы явилось изучение модифицирующего эффекта кобальта и циркония на свойства цеолита ZSM-5 в процессе безводородного риформинга прямогонной бензиновой фракции. Для приготовления катализаторов использовали цеолит ZSM-5 с силикатным модулем 33. Модификацию проводили методом пропитки с использованием водных растворов ацетата кобальта и оксихлорида циркония. Содержание модификаторов в катализаторе составляло 0,5-2,0 мас.%. Превращение прямогонной бензиновой фракции (82-162⁰С) с октановым числом 58 проводили в проточной установке в интервале температур 350-400⁰С с 5,0мл катализатора, объёмной скорости подачи сырья 2ч⁻¹ при атмосферном давлении. В интервале температур 350-400⁰С на немодифицированном HZSM-5 содержание изопарафинов возрастает незначительно (с 29,5мас.% до 31,8мас.%), однако содержание ароматических углеводородов в катализате возрастает почти в 2,5 раза (8,6мас.% до 18,9мас.%). Модифицирование цеолита HZSM-5 кобальтом приводит к существенному возрастанию его изомеризирующей активности.

Биметаллические Zr-Co-содержащие цеолитные катализаторы проявляют более высокую изомеризирующую активность. Введение циркония в количестве (0,5-1,0мас.%) в состав 2%Co-HZSM-5 катализатора способствует в основном возрастанию его изомеризирующей активности. На биметаллическом катализаторе, содержащем 1,0мас.% циркония, содержание изопарафинов возрастает до 43,7 мас.%, при этом также заметно увеличивается содержание ароматических углеводородов (до 25,2%). За счёт высокого содержания изопарафинов (43,7%) и ароматических углеводородов (25,2%) полученный катализат обладает высоким октановым числом (88,5 по ИМ).

Список литературы

- [1] Муниров Т.А., Давлетшин А.Р., Шириязданов Р.Р., Ахметов А.Ф. и др. //Сетевое издание Нефтегазовое дело. 2018. № 5. С. 58-77.
[2] Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Мамедова А.З. и др. // Сетевое издание Нефтегазовое дело. 2019. №4. с.155-172.

Влияние TiO_2 на прочностные характеристики пленочных материалов на основе модифицированных полисахаридов

Масленникова М.С., Качалова Е.А., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: masrita1414@gmail.com

Сегодня объем скопившихся неутраченных отходов от производства и эксплуатации полимерных материалов соизмерим с их выпуском (438 млн тон), при этом около 40% приходится на долю упаковочных материалов, что привело к глобальной экологической проблеме. Пластики под действием воды, ультрафиолета и механических истираний подвергаются деструкции с образованием частиц нано- и микропластика (НП и МП). Выявлено, что НП способен проникать сквозь клеточную мембрану и нарушать обменные процессы в организме. Современные исследования подтверждают нахождение частиц МП в крови человека, в пище, в воде и почве. В отличие от НП достоверно не установлено, что МП является токсичным, однако он способен сорбировать на своей поверхности различные органические молекулы, ионы тяжелых металлов, которые вызывают негативные последствия при попадании в организм. Одним из возможных путей устранения данной проблемы является создание биodeградируемых упаковочных материалов на основе природных полисахаридов.

В качестве природных полисахаридов были выбраны крахмал (КР) и хитозан (ХТЗ), благодаря их уникальным свойствам, неограниченным возобновляемым сырьевым источникам и способности к биodeградации. Проведена модификация ХТЗ энантиковым альдегидом (ЭА), КР путем привитой полимеризации акриламидом (АА). Отработаны условия совмещения модифицированных ХТЗ с КР в растворе. Методом полива получены пленочные образцы. Физико-механические свойства образцов с оптимальными свойствами представлены в таблице 1.

Таблица 1. Прочностные характеристики пленочных образцов с разным составом (глицерин (ГЛЦ))

ХТЗ:{КР:АА _{1:2} } по массе	TiO_2 , %	ГЛЦ %	ЭА%	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение, %
1 : 3	-	30	10	16,3	131,4
1 : 3	2	-	10	26,2	8,1
1 : 3	2	30	10	23,5	44,5

Оптимальное повышение прочностных характеристик – как прочности при разрыве, так и деформации композиций, было достигнуто введением небольших концентраций TiO_2 . Материал является биodeградируемым.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-74-10069.

Влияние ближнего координационного окружения на спектральные характеристики кристаллов солей никеля (II)

Матвеева Д.С., Коморников В.А., Сорокина Н.И., Тимаков И.С., Волошин А.Э.
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия
E-mail: matveeva.d@crys.ras.ru

Представленная работа направлена на изучение влияния координационного окружения атомов переходных металлов в кристаллических структурах на оптические спектры кристаллов. Эти исследования актуализированы потребностью гиперспектрометрии в высокоэффективных оптических фильтрах граничного диапазона УФ-А – видимый свет.

В качестве фильтров для УФ-С диапазона эффективно применяются кристаллы семейства солей Туттона, например кристалл $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KNSH). Такие спектральные особенности этого кристалла обусловлены нахождением в его структуре иона Ni^{2+} в октаэдрическом окружении шести молекул H_2O [1].

Для применения же кристаллов в конструкции гиперспектрального модуля для требуемого диапазона нужно рассмотреть возможность смещения полосы пропускания вышеупомянутого кристалла в длинноволновую область спектра. Доступным способом для достижения поставленной задачи является изменение ближнего координационного окружения иона Ni^{2+} в структуре кристалла. Если частично заменить молекулы воды на лиганды более слабого поля, то удастся сместить полосу пропускания в длинноволновую область спектра.

Объектами исследования выбраны простые и сложные хлориды никеля (II): кристаллы $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ с известной структурой [2,3] и впервые полученный кристалл $Rb_2NiCl_4 \cdot 2H_2O$. Из водных растворов выращены кристаллы простых и сложных хлоридов никеля, размеры и качество которых позволило оценить их спектральные характеристики. Структура кристалла $Rb_2NiCl_4 \cdot 2H_2O$ решена методом РСА. Термическая устойчивость кристаллогидратов оценена методом ДСК/ТГ. Оценена тенденция изменения спектральных характеристик кристаллов солей никеля с последовательным замещением молекул H_2O на ионы Cl^- в ближнем координационном окружении иона Ni^{2+} .

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. В работе использовано оборудование ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Список литературы

- [1] Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. // Успехи химии. 2016. Т. 85(6). С. 586-609.
- [2] Mizuno J. // J. Phys. Soc. of Japan. 1961. Vol. 16, № 8. P. 1574-1580.
- [3] Ptasiwicz В.Н., Olovsson I., McIntyre G.J. // . Acta Cryst. B. 1999. Vol. 55. P. 830-840.

Нефтяные металлопорфирины: извлечение, модификация и применение в качестве катализаторов

Милордов Д.В., Миронов Н.А., Якубов М.Р.

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

E-mail: milordoff@ya.ru

Металлопорфирины в нефтях с повышенным содержанием ванадия представлены преимущественно ванадилловыми комплексами нескольких типов производных порфина, содержащих алкильные заместители в β -положениях пиррольных циклов. Нефтяные порфирины благодаря своим каталитическим свойствам потенциально могут найти применение в промышленном каталитическом синтезе. В данной работе были получены высокочистые ванадилловые и деметаллированные нефтяные порфирины и проведена оценка возможности их применения в качестве катализаторов промышленно значимых химических реакций. Извлечение нефтяных порфиринов проводилось из нефти с высоким (0.057 мас.%) содержанием ванадия (Сморозинское месторождение, Самарская обл.). Ванадилпорфирины извлекали из нефти по разработанной нами методике [1], ключевой особенностью которой является применение сульфокатионита на основе силикагеля. Процесс деметаллирования очищенных ванадилпорфиринов осуществлялся серной кислотой по разработанной нами методике [2]. Полученные ванадилпорфирины и деметаллированные порфирины обладали чистотой, сопоставимой с коммерческими синтетическими порфиринами 95%-ой чистоты. Взаимодействием деметаллированных нефтяных порфиринов с ацетатами переходных металлов (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) были получены соответствующие металлокомплексы. Все полученные металлокомплексы на основе нефтяных порфиринов оказались каталитически активными в процессе окислительной демеркаптанизации 2-меркаптоэтанола. В реакции эпоксидирования алкенов кислородом каталитическую активность проявили только кобальтовые комплексы порфиринов. В этом случае зафиксирована 100% конверсия циклогексена и октена-1 и количественный выход соответствующих эпоксидов. Окисление спиртов происходило только в присутствии кобальтовых порфириновых комплексов и изобутиральдегида. Бензиловый спирт селективно окислялся до бензальдегида (конверсия и выход более 90%), тогда как в случае н-бутанола зафиксировано образование как бутиральдегида, так и бутановой кислоты (конверсия – 83%, выходы – 17 и 59%).

Список литературы

- [1] Mironov N., Milordov D, Abilova G., Tazeeva E., Yakubova S., Yakubov M. // J. Porphyrins Phthalocyanins. 2020. V. 24. P. 528.
[2] Tazeev D., Musin L., Mironov N., Milordov D, Tazeeva E., Yakubova S., Yakubov M. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 1506.

Промышленный поллютант первого класса опасности - белый фосфор, и его биологическая деструкция

Миндубаев А.З.¹, Бабынин Э.В.², Минзанова С.Т.³

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия

²Татарский НИИАХП ФИЦ КазНЦ РАН.

³Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,
Казань, Россия.

E-mail: mindubaev-az@yandex.ru

Элемент фосфор обладает уникальным свойством. Будучи чрезвычайно опасным в виде простых веществ и восстановленных соединений, в полностью окисленном состоянии, в виде фосфатов, это биогенный элемент, необходимый всем формам жизни, включая нас, людей. Поэтому, перспективы биодegradации белого фосфора велики. Нами впервые проведены посеы *Aspergillus niger* в среду, содержащую белый фосфор в качестве единственного источника фосфора. Грибы росли и окисляли белый фосфор до фосфата, безвредного, и даже необходимого для жизнедеятельности [1], (рис. 1). При воздействии белого фосфора наблюдается изменение электронной плотности и толщины клеточной стенки. Также значительно увеличивается число митохондрий в клетках гиф. Данные морфологические изменения направлены на достижение максимальной устойчивости к токсичному веществу. Наше исследование это первый в мире описанный пример ассимиляции белого фосфора микроорганизмом.



Рис.1. Грибы аспергиллы превращают опаснейший поллютант белый фосфор в фосфорное удобрение

Список литературы

[1] A.Z. Mindubaev, E.V. Babynin, E.K. Bedeeva, S.T. Minzanova, L.G. Mironova, Y.A. Akosah. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. **2021**. Vol.66. No.8. P. 1239-1244.

Использование полифункциональных молекул в качестве пассиваторов гибридных галогенидных перовскитов для повышения стабильности и эффективности перовскитных солнечных элементов

Немыгина Е.М., Удалова Н.Н.

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

E-mail: nemyginaelizaveta@yandex.ru

В настоящий момент низкая стабильность гибридных галогенидных перовскитов к факторам эксплуатации является одной из наиболее важных проблем перовскитных солнечных элементов (ПСЭ). Согласно литературным данным, одним из перспективных подходов к решению данной проблемы является использование органических молекул с различными функциональными группами ($-\text{NH}_3^+$, $-\text{SH}$, $-\text{COO}^-$ и др.) в качестве пассиваторов дефектов (V_{I}^\bullet , V_{Pb}'' , V_{A}'). Однако однозначное мнение о наиболее эффективных функциональных группах и о способе его введения в материал до сих пор не сформировано в научном сообществе. В данной работе изучено влияние введения пассиваторов (мельдоний, гидрохлорид 2-меркаптоэтиламмония и др.) с различными функциональными группами, а также способа их введения на свойства гибридных перовскитов, а также на стабильность и эффективность устройств на их основе. Пассивация светопоглощающего слоя способствует увеличению КПД перовскитных солнечных элементов. Это связано с увеличением напряжения открытой цепи, что указывает на снижение плотности дефектов за счет их пассивации. Однако, в случае поверхностной модификации, увеличение толщины слоя модификатора приводит к снижению КПД из-за низкой проводимости на интерфейсе перовскита. В случае объемной пассивации, избыточная добавка модификатора способствует ухудшению морфологии пленок, что приводит к ухудшению КПД устройств. Таким образом, при пассивации необходимо использовать оптимальное количество модификатора (0,5-1 мол.% для объемной и <5 мМ раствор для поверхностной пассивации). Исследование фототермической стабильности ПСЭ продемонстрировало увеличение стабильности образцов с модифицированным светопоглощающим слоем. Повышение фотостабильности при пассивации цвитер-ионами может быть связано с образованием тонкого слоя на поверхности пленки, который препятствует потере компонентов перовскитного слоя, предотвращая тем самым необратимую деградацию гибридного перовскита в устройстве. Увеличение фотоокислительной стабильности пленок, модифицированных пассиваторами с меркаптогруппами, вероятно, связано со способностью меркаптогрупп димеризоваться при окислении путем образования S-S связей, замедляя фотоокисление гибридного перовскита, что было экспериментально подтверждено с помощью инфракрасной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №22-73-00286).

Особенности получения волластонита из промышленных отходов содового производства

Николаева А.Д.¹, Логинов С.В.¹

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

E-mail: nkvitova@list.ru

С ростом современной промышленности возрастает и потребность в различных видах сырья, поэтому исследования все чаще направлены на поиск и использование нетрадиционных источников полезных ископаемых: космические тела, дно океана и, являющееся наиболее изученными и распространенными в научной литературе, промышленные отходы. Одним из материалов, востребованных в экономике, является волластонит, минерал, добыча которого с каждым годом отстает от потребности в нем. Волластонит так же получают и синтетическим путем при высоких температурах или давлениях [1].

В качестве исходных материалов для синтеза метасиликата кальция нами были выбраны: дистеллерная жидкость, которая является массовым отходом содового производства, жидкое стекло, рисовая шелуха, относящаяся к сельскохозяйственным отходам, бой тарного стекла, которое является коммунальным отходом. При изучении особенностей протекания реакции между хлоридом кальция и раствором, содержащим соединения кремния, было установлено, что свойства получаемого продукта, а также его структура сильно зависят от параметров процесса, таких как: температура, содержание форм SiO_2 в растворе, порядок смешения, скорость перемешивания и т.п. В результате подбора условий при температуре 20 °С и нормальном давлении нами синтезирован игольчатый осадок, охарактеризованный с привлечением различных современных методов анализа как метасиликат кальция, волластонит.

Особенностью синтеза волластонита из растворов является то, что данный процесс сильно зависит от условий синтеза. Например, при понижении температуры с 20 °С до 5 °С увеличивается длина кристаллов, так: если при 20°С соотношение длины к диаметру составляет 3:1, то при 5°С это соотношение увеличивается вплоть до 10:1. При увеличении интенсивности перемешивания увеличивается дисперсность системы и уменьшается размер частиц. При перемешивании с низкой интенсивностью снижается выход продукта и часть жидкого стекла (около 20 %) остается в аморфной фазе. Дальнейшая работа направлена на изучение процессов, происходящих при взаимодействии дистеллерной жидкости и жидкого стекла (или кремнийсодержащего раствора) с целью прогнозирования возможности синтеза нужного силиката кальция из раствора при определенных условиях.

Список литературы

[1] Николаева А.Д., Логинов С.В. // Технологии и инновации. 2022. С. 42.

Висмутовые волоконные световоды для лазеров и усилителей E и S диапазонов длин волн с многомодовой диодной накачкой

Олейник Д.И.¹, Умников А.А.¹, Абрамов А.Н.¹, Вахрушев А.С.², Алышев С.В.², Хегай А.М.², Фирстова Е.Г.², Мелькумов М.А.², Фирстов С.В.²

¹*Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. РАН, Нижний Новгород, Россия*

²*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова, Москва, Россия*

E-mail: od@ihps.ru

В настоящее время активно ведутся работы в области разработки висмутовых волоконных лазеров и усилителей, которые являются перспективными для получения лазерной генерации и усиления в широком диапазоне длин волн 1.1-1.8 мкм. В зависимости от состава стекла сердцевины висмутовые световоды демонстрируют разные люминесцентные характеристики, и, в частности, световоды на основе $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ стекла предназначены для области длин волн 1360-1500 нм. Использование световодов с двойной отражающей оболочкой является основным методом для создания мощных волоконных лазеров, где накачка осуществляется во внутреннюю оболочку коммерческими многомодовыми лазерными диодами. Однако, вследствие низкой концентрации висмутовых активных центров (ВАЦ), для накачки висмутовых волоконных лазеров и усилителей до недавнего времени использовались одномодовые источники, что ограничивало как масштабирование мощности получаемых устройств, так и вариативность в выборе источника излучения. Один из возможных способов достижения высоких выходных мощностей с использованием активной среды с низким коэффициентом усиления, заключается в использовании многомодовых активных световодов. В данной работе был изготовлен световод с градиентным профилем показателя преломления. Только центральная часть сердцевины легировалась добавкой висмута, что обеспечивало селекцию мод низших порядков. Преформы световодов изготавливались полностью газофазной MCVD технологией. В качестве прекурсора висмута использовался VbBr_3 , который термостатировался при температуре ~ 185 °С. В качестве газа-носителя использовался He. Профиль световодящей структуры формировался осаждением слоев $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ стекла, где варьировалась концентрация добавки GeO_2 . Легирование центральной части сердцевины производилось двухстадийным методом, где осажденный обратным проходом слой $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ стекла остекловывался в потоке VbBr_3 . Таким образом формировалась сердцевина с необходимым профилем распределения показателя преломления. После чего производилось схлопывание трубки с осажденными слоями в потоке O_2 и CCl_4 для снижения концентрации ОН-групп.

Работа выполнена в рамках госзадания ИХВВ РАН № FFSR-2022-0005.

**Исследование процесса покрытия неорганического носителя
расплавленным металлическим натрием с целью применения в синтезе
полидиметилсилана**

Паращенко Н.М., Лыженков З.А., Матвеев В.С., Тупиков А.С.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
E-mail: nikita.parashchenko1@mail.ru

В настоящее время полидиметилсилан (ПДМС) представляет особый интерес, поскольку находит применение в различных областях, включающих конструкции ядерных силовых установок и носовые обтекатели ракет. Наиболее известным методом получения полидиметилсилана является реакция Вюрца, подразумевающая взаимодействие натрия с диметилдихлорсиланом в присутствии органического растворителя (толуола или ксилола) при температуре 90-200 °С [1]. Однако этот метод несёт повышенную пожароопасность ввиду использования легко воспламеняющихся жидкостей.

Одна из альтернативных пожаробезопасных технологий производства ПДМС подразумевает предварительное нанесение расплавленного металлического натрия на водорастворимую неорганическую соль с последующей его кристаллизацией [2] и подвержена влиянию большого количества факторов.

Данная работа посвящена изучению процесса покрытия неорганического носителя расплавленным металлическим натрием.

В результате было найдено оптимальное соотношение металлического натрия и инертного носителя – хлорида натрия, при котором расплавленный металл полностью покрывает поверхность носителя, не образуя отдельных агломератов и не оставляя ненанесенных частиц. Полученные данные сопровождаются графической зависимостью качества покрытия (по 10-бальной шкале) от соотношения металлического натрия к соли.

Список литературы

- [1] Семенов В. В. Получение, свойства и применение олигомерных и полимерных органосиланов // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – №. 4. – С. 335-361.
[2] Семенов В. В., Черепенникова Н. Ф. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛАНА. – 2006.

Адсорбция антибиотиков синтетическими алюмосиликатами группы смектита

Парих К.А.¹, Дорогунцева В.А.^{1,2}, Аликина Ю.А.²

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

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ksusha.parikh@gmail.com

В связи с постоянно растущим и бесконтрольным применением антибиотиков и, как следствие, их попаданием в сточные воды, разработка эффективных подходов к удалению данных веществ из водной среды является актуальной задачей. Сорбционная очистка является наиболее экономичным, эффективным и селективным методом удаления биологически активных загрязнителей.

В представляемой работе в качестве объектов исследования были выбраны синтезированные в гидротермальных условиях смектиты с различной степенью замещения магния на алюминий: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ (состав без алюминия, аналог природного сапонита, Al0), $Na_{1.0}Al_{1.0}Mg_{1.0}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ (Al1.0) и $Na_{0.2}Al_{1.8}Mg_{0.2}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ (Al1.8), а также природная бентонитовая глина (месторождение Хакасия). Адсорбционную способность по отношению к антибиотикам изучали на примере ципрофлоксацина, поскольку он является наиболее широко применяемым препаратом при лечении кожных заболеваний, послеоперационных инфекций, дыхательный путей и т.д. Остаточную концентрацию в растворе определяли спектрофотометрически.

В таблице 1 приведены значения адсорбционной емкости по отношению к антибиотику (за 2 часа сорбции). Установлено, что наибольшей сорбционной ёмкостью обладает синтетический монтмориллонит с максимальным содержанием оксида алюминия (Al1.8). Предположительно, это может быть связано с наличием у него максимального отрицательного значения дзета-потенциала среди всех образцов (-30 мВ), в то время как раствор антибиотика имеет рН 5, а ципрофлоксацин при данном рН находится в катионной форме.

Таблица 1. Результаты измерения адсорбционной емкости образцов по отношению к ципрофлоксацину за 2 ч.

Образец	Адсорбционная емкость, мг/г
Al0	102±3
Al1.0	232±5
Al1.8	290±2
Бентонит	195±1

Таким образом, данное исследование отражает перспективность применения синтетических смектитов в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от антибиотиков.

**Оптимизация условий получения твердых растворов
Bi₂W_xMo_{1-x}O₆ (x = 0.5; x = 0.75) для фотокаталитического окисления
серосодержащих органических соединений**

Пархачева А.А., Белоусов А.С., Сулейманов Е.В.

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

E-mail: alinaparhaceva64802@gmail.com

Фотокаталитическое окислительное обессеривание привлекает большое внимание в последние годы в связи спостоянным ужесточением требований к содержанию серы в моторных топливах и недостатками промышленного процесса гидрообессеривания (высокая температура и давление). В данной работе твердые растворы Bi₂W_xMo_{1-x}O₆ (x = 0.5; x = 0.75) были получены гидротермальным методом при температуре 100–200°C. Рентгенофазовым анализом было подтверждено образование необходимой структуры (рисунок 1а). При этом можно отметить, что степень кристалличности соединений возрастает с ростом температуры синтеза. Синтезированные образцы были исследованы в фотокаталитическом окислении дибензотиофена (ДБТ). Эксперименты проводили при следующих условиях: исходная концентрация ДБТ – 200ppm, растворитель – *n*-додекан, масса фотокатализатора – 200мг, окислитель – 30 %-ный раствор пероксида водорода, продолжительность процесса – 4 ч, источник видимого света – светодиодная лампа мощностью 30 Вт. Результаты фотокаталитических экспериментов представлены на рисунке 1б (X, % – степень разложения органического соединения после 4 ч проведения процесса). Из представленных на рисунке данных видно, что использование твердых растворов Bi₂W_xMo_{1-x}O₆ приводит к высокой степени превращения ДБТ в процессе окисления. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию времени синтеза и условий проведения процесса.

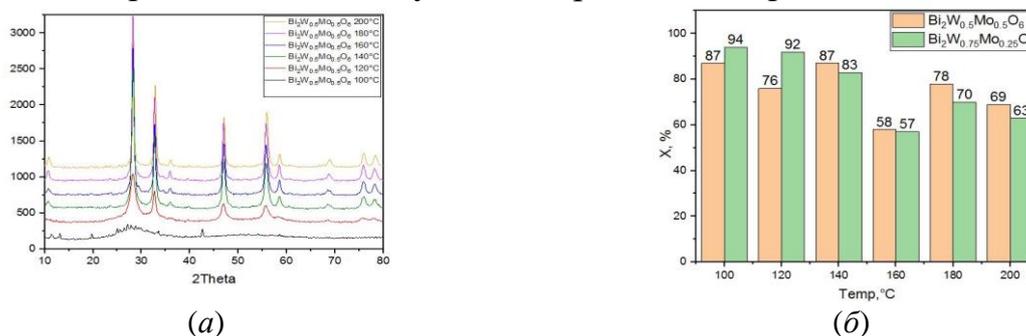


Рис. 1. Рентгенограммы твердого раствора Bi₂W_{0.5}Mo_{0.5}O₆ (а) и его фотокаталитическая активность (б) в разложении ДБТ.

Исследование проводилось с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского). Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWR-2023-0024).

Влияние влажности на комплексную диэлектрическую проницаемость тонкой пленки ФК-ZnO

Половинкин А.А.¹, Камынин А.А.², Костюченко А.В.²

¹Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

²Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
E-mail: newgalaxy22122012@gmail.com

Тонкие пленки на основе фосфатов кальция (ФК) перспективны для применения в функциональной электронике, в частности в датчиках влажности. Целью данной работы было исследование влияния влажности на свойства тонкопленочной гетероструктуры ФК-ZnO.

Данные исследований методом импедансной спектроскопии тонкопленочных гетероструктур приведены на рисунке 1.

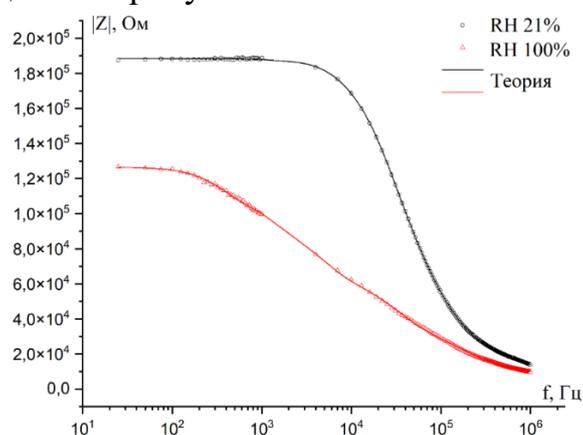


Рис. 8. Частотная зависимость модуля импеданса при разной относительной влажности воздуха. Как видно из графика влияние влажности довольно значительно. Из анализа кривых (рис. 1а) было определено, что при воздействии влажности, сопротивление фазы ZnO в гетероструктуре увеличивается менее чем в два раза, в то время как сопротивление фазы ФК уменьшилось примерно в три раза. Это объясняется следующим образом: при адсорбции воды, в межзеренных границах, ионы Zn с оборванными кислородными связями образуют связь с кислородом, освобождая ионы водорода и увеличивая сопротивление межзеренной прослойки. Освободившийся водород, принимает участие в протонной проводимости ФК и тем самым происходит рост проводимости. Также увеличиваются ёмкостные параметры гетероструктуры. В случае фазы ФК, увеличение водородного транспорта по поверхности, приводит к увеличению поляризуемости внутри зерна, что в свою очередь влечет за собой изменение диэлектрической проницаемости, что и приводит к росту ёмкости. В случае ZnO, увеличение сопротивления межзеренных границ, приводит к дополнительному скоплению заряда на поверхности зерен, что в свою очередь влечет увеличение поляризации и как следствие ёмкость также увеличивается.

Импринтированные белки: выбор эффективного метода удаления молекул шаблона и подходов визуализации процесса очистки

Пресняков К.Ю., Куприянова В.Л., Пиденко П.С., Бурмистрова Н.А.
Саратовский университет, Саратов, Россия
E-mail: kirillpresnyakov1999@ya.ru

Молекулярный импринтинг является универсальным подходом создания сайтов специфического молекулярного распознавания в гомогенных полимерных матрицах. Определённый интерес представляет использование белков в качестве матричных молекул для формирования участков распознавания, что обуславливается набором уникальных структурных свойств белков. Синтез импринтированных белков (ИБ) включает несколько основных этапов: протонирование молекул белка, добавление молекул шаблона для формирования ассоциатов белок–шаблон, с последующей фиксацией образовавшейся конформации. Удаление молекул шаблона из белковой матрицы является одним из ключевых этапов получения ИБ, поскольку их неполное удаление может привести к ложноположительным результатам при аналитическом применении ИБ. В зависимости от природы белковой молекулы и молекулы шаблона появляется необходимость выбора оптимальных методов удаления шаблонов и контроля очистки.

В работе изучена эффективность диализа для очистки импринтированной глюкозооксидазы (ГО) и бычьего сывороточного альбумина от низкомолекулярных соединений: зеараленона, 4–гидроксикумарина. Предложено использование центрифужных фильтров для значительного сокращения времени очистки с 70 часов до 30 минут. В качестве контроля очистки ИБ от низкомолекулярных шаблонов использована 3D–флуоресцентная спектроскопия, в качестве наглядной визуализации очистки использованы проекции 3D–флуоресцентных спектров в виде матриц «возбуждение–испускание». Впервые показана возможность получения и очистки ИБ с использованием высокомолекулярных соединений — овальбумина и пероксидазы хрена в качестве шаблонов. Предложен комбинированный метод очистки, включающий диализ и эксклюзионную хроматографию, очистка ГО от пероксидазы хрена подтверждена проведением колориметрической реакции образцов с субстратом 3,3',5,5'-тетраметилбензидина для которой отсутствовал максимум поглощения, характерный окисленной формы субстрата.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22–16–00102).

Нанокompозиты на основе SnO₂, модифицированного La(III), для детектирования паров короткоцепочечных жирных кислот

Сагитова А.С., Румянцева М.Н., Кривецкий В.В.

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

E-mail: sagitova.a@gmail.ru

Обнаружение летучих органических соединений (ЛОС) в выдыхаемом воздухе – перспективный и эффективный инструмент для мониторинга состояния здоровья [1]. Для этого могут быть использованы недорогие, миниатюрные и высокочувствительные полупроводниковые газовые сенсоры на основе оксидов металлов [2]. В данной работе демонстрируется выраженная сенсорная чувствительность материалов в системе SnO₂, модифицированного соединениями La(III), по отношению к короткоцепочечным жирным кислотам (КЖК) – биомаркерам, отражающим состояние желудочно-кишечного тракта.

Материалы были синтезированы методом распылительного пиролиза в пламени и охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), Рамановской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии с EDX-картированием.

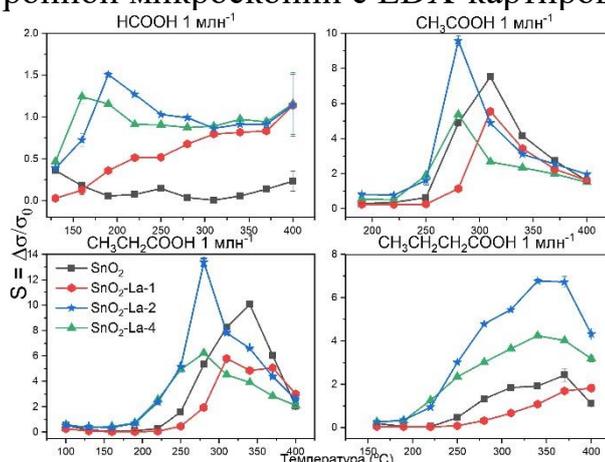


Рис. 1. Зависимость сенсорного сигнала по отношению к КЖК от температуры.

Для всех кислот наиболее заметный сенсорный отклик наблюдается у материала с содержанием лантана 2 моль %. Увеличение содержания лантана приводит к понижению сенсорного сигнала. Увеличение длины углеродной цепи кислоты требует дополнительной активации хемосорбированных форм кислорода на поверхности полупроводника, что приводит к смещению максимума сигнала в сторону больших рабочих температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-13-00111).

Список литературы

[1] Rondanelli M. et al. // J. Anal. Methods Chem. 2019. Vol. 2019.
[2] Yoon J.W., Lee J.H. // Lab Chip. 2017. Vol. 17, № 21. P. 3537–3557.

Дорожный битум с улучшенными низкотемпературными свойствами

Садыков Д.Ш., Емельянычева Е.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

E-mail: m23.sadykov.d.s@inhn.ru

Нефтяные битумы являются одними из самых многотоннажных продуктов нефтепереработки во всем мире. Нефтеперерабатывающая промышленность России имеет более 9 % мировых мощностей по производству различных марок нефтяных битумов, из которых большая часть – более 80% – составляют окисленные битумы [1]. На данный момент выпускаемый окисленный дорожный битум часто не удовлетворяет требованиям рынка, предъявляемым к его ассортименту и качеству. Особому износу дорожные покрытия подвергаются в зимнее время года при пониженных температурах и повышенной влажности. Изучена возможность получения битумов марки БНД 100/130 по ГОСТ 33133-2014 окислением гудрона в присутствии твердокислотной каталитической добавки. Было установлено положительное влияние данной добавки на низкотемпературные свойства битумов – глубину проникания иглы при 0 °С, растяжимость при 0 °С и температуру хрупкости.

Таблица 1. Характеристика окисленных образцов.

№	Образец	Глубина проникания иглы при 0 °С, см	Растяжимость при 0 °С,	Температура хрупкости, °С	Содержание асфальтенов, %мас.
1	БНД 100/130	37	51	-19	16
2	БНД 130/200+1%мас. добавки	54	53	-25,8	11
3	БНД 100/130+1%мас. добавки	50	57	-22,5	14
4	БНД 70/100+0,5%мас. добавки	23	18	-16	19

Установлено, что в отличие от классического некаталитического окисления в изученном процессе каталитического окисления образование асфальтенов может происходить в том числе за счет участия изученной каталитической в формировании компонентов дисперсной фазы. При этом происходит частичное высвобождение из процесса образования компонентов дисперсной фазы части смол и масел, за счет чего и происходит улучшение низкотемпературных и пластичных свойств получаемого продукта.

Список литературы

[1] Сибгатуллина Р.И., Абдуллин А.И., Емельянычева Е.А., Бикмухаметова Г.К. // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. С. 40-47.

Исследование кинетики выхода модельного белка альбумина из композитных скаффолдов состава поликапролактон/аморфный фосфат кальция

Самофалов П.С.¹, Голубчиков Д.О.², Путляев В.И.^{1,2}

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

² *Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия*
E-mail: samofalovpavel638@gmail.com

В настоящее время для решения проблемы восстановления поврежденной костной ткани в регенеративной медицине применяют трехмерные скаффолды – каркасы различного состава, в том числе композиты на основе полимерной матрицы, наполненной частицами фосфатов кальция, которые способны поддерживать механическую прочность поврежденного участка кости, а также инициировать процесс естественного восстановления ткани и способствовать дифференцировке клеток. Для повышения эффективности дифференциации данных клеток и общего прогресса регенерации поврежденного участка в матрицу композита загружают факторы роста. Мгновенный выход всего загруженного белка вызывает рак и неправильный рост костной ткани. Таким образом, существует фундаментальная задача замедления скорости выхода белка сразу после имплантации и обеспечения пролонгированного выхода фактора с помощью модификации материала. В данной работе для воспроизведения процесса выхода факторов роста и морфогенетических белков (ВМР) был использован бычий альбумин, который имеет схожие свойства с конкретным семейством факторов роста. В ходе работы были изучены состав и свойства композитного скаффолда состава ПКЛ/АФК. АФК был получен направленным синтезом с использованием серии различных ингибиторов. Подбор ингибиторов осуществлялся на основе констант устойчивости комплексов соответствующих анионов с Ca^{2+} [1]. Для уточнения состава АФК была применена ИК-спектроскопия. Важным параметром получаемых порошков является распределение по размеру, которое было исследовано методом динамического лазерного светорассеяния и растровой электронной микроскопии. Удельную поверхность материала, которая является определяющим фактором степени функционализации, изучали методом БЭТ. Для анализа выхода модельного белка определяли его концентрацию в определенные временные промежутки спектрофотометрически по методу Лоури.

Список литературы

[1] Zuev, D.M., Golubchikov, D.O., Evdokimov, P.V. et al. // J. Inorg. Chem. 67, 940–951 (2022)

Изучение физико-химических свойств электродных покрытий для разработки быстроактивируемых резервных источников тока системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца

Самсонов Д.А.¹, Щеглов П.А.¹, Павленков А.Б.¹, Кулова Т.Л.², Скундин А.М.²

¹Научно-производственное объединение «Прибор» им. С.С. Голембиовского», Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: d@samsonov-work.ru

Работа посвящена созданию миниатюрных резервных источников тока с оригинальной конструкцией [1]. Выявлено, что существенное улучшение их функциональных характеристик возможно с использованием катодов с покрытием PbO₂, обладающим повышенным содержанием нанопор и характеризующимся малыми значениями перенапряжения (по абсолютной величине) при разряде (рис. 1).

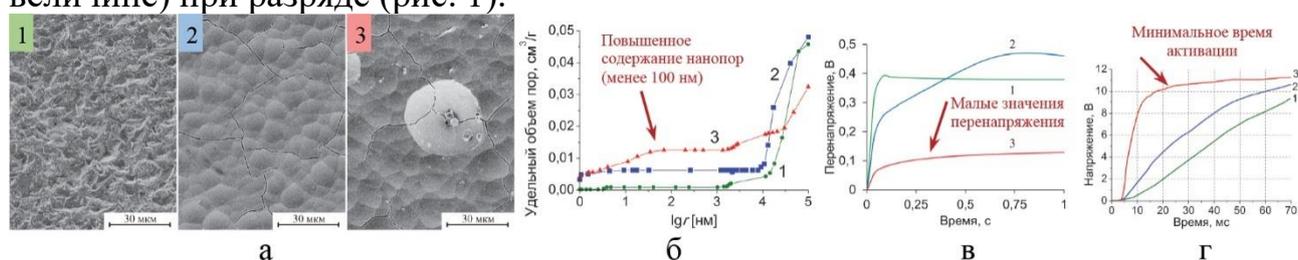


Рис. 1. Микрофотографии поверхности (а), интегральные порограммы (б), графики перенапряжения при -50°C (в) для вариантов покрытий PbO₂ и кривые разряда источников тока при -50°C (г) с указанными покрытиями. Плотность тока при гальваническом нанесении PbO₂: 1 – 1 А/дм²; 2 – 2 А/дм²; 3 – 5 А/дм².

Варианты покрытий PbO₂, полученные гальваническим нанесением из кислых нитратных электролитов при варьируемой плотности тока, охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа, эталонной контактной порометрии, хронопотенциометрии [2, 3]. С использованием нанопористых покрытий достигнута работоспособность источников тока при пониженных температурах (до -50°C) с обеспечением короткого времени активации (менее 30 мс). На основе результатов созданы и внедрены в промышленное производство миниатюрные источники тока.

Список литературы

- [1] Голембиовский В.С., Есиев Р.У., Колпациков Ю.В., Павленков А.Б., Чижевский О.Т. Патент RU 2487313 (Россия), приоритет 03.02.2012.
 [2] Щеглов П.А., Самсонов Д.А., Павленков А.Б. и др. // Электрохимия. 2023. Т. 59, № 12. С. 824-833.
 [3] Щеглов П.А., Самсонов Д.А., Павленков А.Б. и др. // Ж. физической химии. 2023. Т. 97, № 12. С. 1783-1793.

Определение оптимальных условий механохимического синтеза медь-цинк-алюминиевого катализатора процесса получения метанола

Смирнова А.А., Ржаницына О.Ф., Румянцев Р.Н., Осадчая Т.Ю.
 Ивановский государственный химико-технологический университет,
 Иваново, Россия
 Email: 326813@bk.ru

Метанол относится к числу основных продуктов химической технологии и находит широкое применение в качестве исходного сырья для различных синтезов. Постоянное и интенсивное развитие производства метанола, обусловлено непрерывным расширением сфер его применения.

Современными катализаторами процесса синтеза метанола являются медь-цинк-алюминиевые катализаторы. В настоящее время для приготовления катализаторов всё шире используется метод механохимической активации, он позволяет избежать существенных недостатков традиционных методов получения катализаторов.

Целью работы является исследование влияния используемых прекурсоров на механохимический синтез катализаторов для процесса синтеза метанола.

Для исследования взаимодействий, протекающих на стадии синтеза, использовали методы рентгенофазового, рентгеноструктурного и синхронного термического анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота по методу БЭТ, термопрограммированного восстановления и термопрограммированной десорбции CO₂. Основные данные по синтезу катализаторов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Оптимальные условия получения и основные характеристики CuO/ZnO/Al₂O₃ КОМПОЗИТОВ

Образец	$\tau_{\text{МХА}}$, мин/Е, кДж/г	$T_{\text{прокаливания}}$, °С	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	$D_{\text{SCR}}^{\text{CuO}}$, Å
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	15/39,5	350	10,7±0,1	0,011	151
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ : H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O=1:1	60/158	350	74,0±0,6	0,103	229
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ : (NH ₄) ₂ CO ₃ =1:0,5	60/158	350	44,3±0,2	0,083	273

В результате работы были определены оптимальные параметры получения композитов с развитой удельной поверхностью и пористой структурой. Показано, что лучшим образцом из серии является катализатор, полученный в результате смешения оксидов металлов со щавелевой кислотой в соотношении равным 1:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>.

Водорастворимые композиты AgNPs@Pc, модифицированные магнитоактивными наночастицами, и их антигрибные свойства

Семерич П.А.¹, Богомолова Е.В.², Снетов В.Н.³, Демидов В.Н.⁴

¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

²Ботанический институт им. В.Л. Комарова РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
Санкт-Петербург, Россия

⁴Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail:semerichpetr@mail.ru

Одним из перспективных направлений в разработке эффективных антимикробных соединений, является создание гибридных многокомпонентных систем на основе металлических наночастиц (НЧ), стабилизированных в матрицах пектина [1]. Такие нанокомпозиты обладают неоспоримыми преимуществами для использования в медицине, а именно, нетоксичность, биосовместимость, биоразлагаемость. Ранее [2] были синтезированы наноразмерные кластеры Ag(0) с поверхностно-связанными полисахаридными лигандами, среди которых наибольшую фунгистатическую активность, проявили образцы с метоксилированной гидроксипропилцеллюлозой, наименьшую – с лигандами на основе пектина AgNPs@Pc. В настоящей работе с целью усиления противогрибной активности и придания системе AgNPs@Pc восприимчивости к магнитным полям, ядро композита было дополнено инкапсулированными суперпарамагнитными НЧ (d~50 нм) на основе железа и кобальта, полученными в низкотемпературной плазме [3], которые способны ингибировать рост грибов. Новые многофункциональные системы с соотношением компонентов (AgFe 1:5; AgCo 1:5) были протестированы методом серийных разведений в микротитрационных планшетах на грибах из родов *Aspergillus* и *Ulocladium*. Выявленная низкая антигрибная активность исследованных систем с пектином, по-видимому, обусловлена доступностью пектиновых лигандов в качестве источника углерода для грибов. Таким образом, несмотря на успешность применения подобных систем против бактерий, в случае грибов требуется модифицирование природных полисахаридов оболочки, либо значительное увеличение соотношения Ag:Pc в композите.

Список литературы

- [1] Pallavicini P., Arciola C.R., Federico Bertoglio F., et al // Journal of Colloid and Interface Science. 2017. V.498, P.271-281.
- [2] Демидов В.Н., Панина Л.К., Богомолова Е.В. и др.//Успехи медицинской микологии. 2018. Т.18. С.115-118.
- [3] Рутберг Ф.Г., Коликов В.А., Курочкин В.Е., Мальцев В.Г. Способ производства наночастиц// Патент на изобретение RU 2272697 С1, 27.03.2006

Новые хелатирующие лиганды для получения каталитически активных Pd-содержащих SiO₂ аэрогелей

Сипягина Н.А., Власенко Н.Е.

Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: sipyagina.nataliya@gmail.com

Благодаря наличию высокой удельной площади поверхности и высокой пористости аэрогели привлекают внимание исследователей для применения их в качестве катализаторов и носителей катализаторов [1]. Самый эффективный способ получения катализаторов на основе аэрогелей – синтез комплексов металлов, ковалентно связанных с матрицей аэрогеля, что способствует равномерному распределению ионов металлов. Нами разработан удобный способ получения катализаторов, содержащих хелатирующие лиганды, полученные при алкилировании 3-аминопропилтриметоксисилана производными акриловой кислоты (метилакрилат, акрилонитрил и др.). На рис. 1 представлена схема получения аэрогелей при использовании в качестве алкилирующего агента метилакрилата.

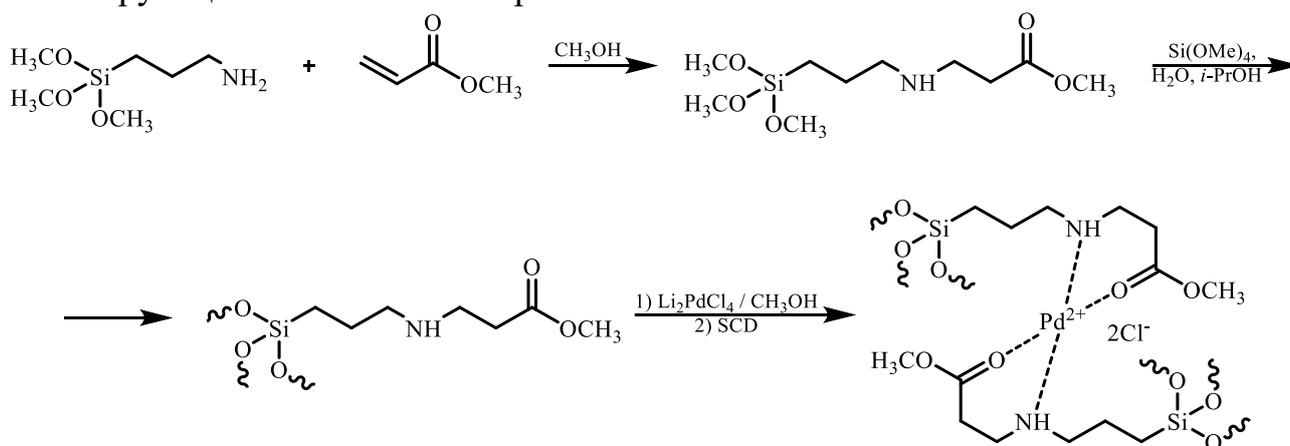


Рис. 1. Синтез аэрогелей, содержащих в матрице комплекс палладия.

В работе исследовано влияние хелатирующего лиганда, а также влияние сверхкритического флюида на физико-химические свойства аэрогелей. Продемонстрирована каталитическая активность аэрогелей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-01137).

Список литературы

[1] Pajonk, G. M. // Applied Catalysis. 1991. Т. 72. С. 217-266.

Финишная обработка поверхности нелинейно-оптических элементов, изготовленных из монокристаллов KDP, методом магнитореологического полирования

Сороколетова Н.А.^{1,2}, Серебров Е.И.^{1,2}, Беляев С.Н.^{2,3}, Белов Д.В.^{2,3}

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

²Институт прикладной физики РАН им. А.В. Гапонова-Грехова, Нижний Новгород, Россия

³Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: n.sorokoletova@ipfran.ru

Дигидроортофосфат калия (KDP) является важным нелинейным материалом для ряда технологических областей благодаря своим уникальным оптическим и физическим свойствам, таким как удвоение частоты, высокая эффективность нелинейного преобразования и отличные фотоэлектрические и пьезоэлектрические свойства. Однако это труднообрабатываемый материал в виду его сложной анизотропной микроструктуры и способности растворяться в воде.

Одним из современных направлений развития финишных методов прецизионной обработки поверхностей нелинейных оптических элементов (НОЭ) и оптических деталей является использование магниточувствительных дисперсных систем.

Нами разработана магнитореологическая суспензия (МРС) на основе монобутилового эфира диэтиленгликоля с наночастицами абразивного материала. МРС подаётся в зону обработки при одновременном воздействии на неё магнитного поля с градиентом, направленным от поверхности обрабатываемой детали. При этом абразивные наночастицы перемещаются к поверхности вращающегося жгута МРС, структурирующегося в магнитном поле, и прижимаются с достаточной силой к поверхности полируемой оптической детали. Давление на поверхность обрабатываемой детали при такой схеме реализации способа незначительное. Однако МР-полирование позволяет удалять поверхностные дефектные слои, что в ряде случаев обеспечивает повышение лучевой лазерной прочности оптического изделия в несколько раз.

Существенным отличием технологии МР-полирования от традиционных видов обработки является то, что отделенный с поверхности материал постоянно уносится из рабочей зоны потоком жидкости и обеспечивает эффективный отвод тепла, тем самым минимизируя температурное воздействие на обрабатываемую поверхность. Контроль глубины съема материала KDP проводился на интерферометре фазового сдвига. Технологический процесс финишной обработки поверхностей деталей с использованием программного обеспечения осуществлялся итерационным способом с учетом коррекции формы поверхности по результатам интерферометрического контроля.

Влияние pH раствора на свойства аминокетата крахмала

Супоня С.А., Батвинова А.А., Протопопов А.В.
 Алтайский государственный технический университет
 им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
 E-mail: a_protopopov@mail.ru

Полученные с применением СВЧ излучения аминокетаты крахмала были исследованы турбидиметрическим методом на влияние pH в растворе на изменение структуры макромолекул. Для исследования были взяты образцы, полученные при 40 и 80 °С при продолжительности синтеза 1 час.

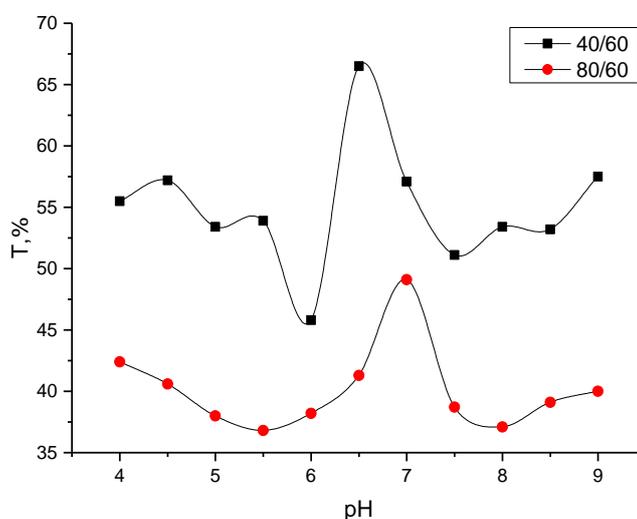


Рис. 1. Зависимость светопропускания от pH раствора

Полученные сложные эфиры крахмала в растворе проявляют зависимость от pH среды как амфолитные соединения. Как видно из рисунка 2 появляется максимум светопропускания, что свидетельствует о переходе макромолекулы сложного эфира крахмала в линейное состояние, при этом на положение максимума влияет степень замещения полученного аминокетата крахмала, с увеличением степени замещения максимум сдвигается из кислой среды в нейтральную. Таким образом варьируя степень замещения можно изменять реологические свойства в зависимости от используемых композиций с заданным pH среды.

Список литературы

[1] J. Singh, L. Kaur, and O. J. McCarthy, // Food Hydrocolloids, vol. 21, no. 1, pp. 1–22, 2007.

Высокоэффективные адсорбенты из наноцеллюлозы

Сучилина Е.М.

*Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы,
Москва, Россия*

E-mail: 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 линеализированному уравнению Ленгмюра колориметрическим методом с помощью красителя конго красного, максимальная площадь удельной поверхности образца составила 402,6 м²/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 биодegradации, 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.

Список литературы

[1] Титок М. В., Пузевич Ю. И. Исследование адсорбции органических красителей на природных и синтетических адсорбентах. – 2017.

**Перспективы разработки композиций на основе фосфазенсодержащих
эпоксидных смол**

Тарасов И.В., Кирьянова Ю.Д., Малышев А.М., Доренский Н.Ю., Сиротин И.С.

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

Москва, Россия

E-mail: tarasov.i.v@muctr.ru

Эпоксидные смолы хорошо зарекомендовали себя в качестве полимерного связующего, как в быту, так и в промышленности, однако в некоторых случаях их применение может быть ограничено недостаточной огнестойкостью, теплостойкостью или другими специальными свойствами или их сочетанием. Перспективным способом улучшения термических характеристик с сохранением или улучшением механических и технологических свойств является использование фосфазенсодержащих эпоксидных смол (ФЭС).

За последнее время были разработаны методики получения ФЭС на основе бисфенола А, бисфенола А и фенола, бисфенола F и на основе резорцина с использованием в качестве фосфазенсодержащего компонента гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ) [1]. Исследования эксплуатационных свойств демонстрируют практические перспективы ФЭС в качестве модифицированных эпоксидных смол и модификатор для базовых эпоксидных смол, при этом в целом их эксплуатационные свойства остаются ещё малоизученными. Таким образом исследование физико-механических и термических свойств ФЭС представляет научный и практический интерес. В настоящей работе [1] ФЭС были синтезированы в одну стадию непосредственным взаимодействием ГХФ, бисфенола F и эпихлоргидрина в присутствии твердого NaOH. Образцы, полученные при отверждении ФЭС 4,4'-диаминодифенилсульфоном продемонстрировали увеличение ударной вязкости на 40-80%, относительного удлинения при разрушении при растяжении и изгибе на 50-100%, при сохранении температуры стеклования, прочности на растяжение и изгиб по сравнению с базовыми смолами на основе бисфенолов А и F. Полученные соединения отличаются более низкой вязкостью в сравнении с аналогичными смолами на основе дифенилолпропана, что может упростить их применение в качестве связующих для полимерных композиционных, клеевых и лакокрасочных материалов, в сочетании с улучшением ударопрочности и эластичности. Продукты охарактеризованы с использованием спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{31}P , MALDI-TOF масс-спектрометрии и элементного анализа, имеют эпоксидное число 15-30%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10242).

Список литературы

[1] Tarasov I.V. et al. // *Polymers*. 2022. Vol. 14, № 21. P. 4547.

Численное моделирование распространения вредных химических веществ в производственных помещениях в среде SolidWorks 2020

Тарасов А.В., Швецова-Шиловская Т.Н., Хрусталёв Р.А.

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

E-mail: dir@gosniiokht.ru

В настоящее время особое внимание уделяется санитарно-гигиенической характеристике воздушной среды закрытых производственных помещений. В результате тепломассопереноса и с течением времени вредные химические вещества (далее-ВХВ), используемые в технологических процессах, могут создавать в воздухе рабочих помещений концентрации, превышающие предельно-допустимые значения[1]. Для решения задач тепломассопереноса в производственных помещениях нами используется программная среда SolidWorks 2020. В данной среде была разработана модель производственного помещения, соответствующая помещению, где проводились натурные исследования. Для определения соответствия результатов, получаемых с помощью указанной среды, натурному процессу распространения ВХВ были проведены эксперименты, в ходе которых измерялась концентрация хлороформа в производственном помещении, затем они сравнивались с расчетными данными. На рисунке 1 представлены расчетные значения концентраций паров хлороформа на высоте 1,5 метра, полученные с помощью программной среды SolidWorks 2020, и результаты экспериментальных исследований.

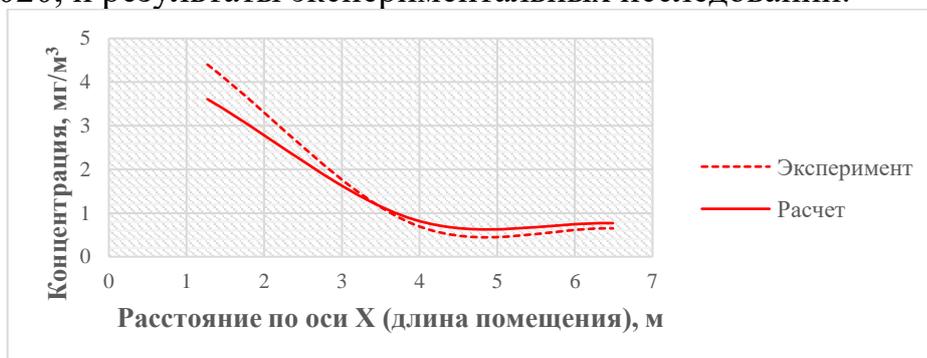


Рис 1. Сравнение экспериментальной и расчетной концентрации хлороформа на высоте 1,5 метра

Анализ данных, представленных на рисунке 1, показал, что отличие расчетных и экспериментальных данных составляет не более 18%. Таким образом, программная среда SolidWorks 2020 удовлетворительно описывает пространственно-временное изменение концентрации хлороформа и в дальнейшем может использоваться для построения концентрационных полей различных ВХВ в воздушной среде производственных помещений.

Список литературы

[1] Ж. Мартинсоне, Д. Спруджа, М. Баке и др. // Медицина труда и промышленная экология. – 2011 г. – №3. – С.27-37.

Получение высококачественных оптических поверхностей элементов на основе оптической керамики.

Тимофеев Е.О.¹, Тимофеев О.В.^{1,2}, Пермин Д.А.^{1,2}

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

²*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: evgenij.timofeev.01@inbox.ru

Использование оптических материалов в экстремальных условиях повышает требования к механической прочности и устойчивости к резким перепадам температур при сохранении низкой собственной излучательной способности. В последнее время была показана перспектива использования в качестве инфракрасного материала оптической керамики. Благодаря сочетанию высоких оптических, теплофизических и механических характеристик керамика может конкурировать с лучшими однофазными ИК-материалами для ряда применений. Применение данной керамики в оптоэлектронных системах предъявляет высокие требования к качеству и геометрии оптических поверхностей. В связи с этим актуальной является задача разработки методики высококачественной обработки исполнительных оптических поверхностей с минимальными погрешностями формы и минимальной шероховатостью. Данная методика должна включать в себя комбинацию методов механического, химико-механического и магнито-реологического полирования.

В рамках данной работы проведено исследование процессов механического и химико-механического полирования оптической керамики с использованием различных полировальных материалов. Экспериментально установлены зависимости скорости съема материала в процессе механического полирования и качества получаемых поверхностей от размера зерна, и концентрации полировальной суспензии, а также материала полировальной подложки. Для оценки качества обработанных поверхностей использовались методы оптической микроскопии, интерферометрический метод, а также метод оценки шероховатости, которую контролировали при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver Pro M производства компании NT-MDT (Зеленоград, Россия).

Качество обработанных поверхностей керамики соответствовало 4 классу чистоты, согласно ГОСТ 11141-84, с отклонением по плоскости не более 0,5 интерференционного кольца, шероховатость поверхности не превышала 3 нм. Полученные результаты представляются необходимыми при дальнейшей разработке методики высококачественного магнито-реологического полирования элементов на основе оптической керамики.

Влияние оксидного носителя $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ на каталитические свойства PdAu-катализаторов в окислении 5-гидроксиметилфурфурала

Тимофеев К.Л., Харламова Т.С., Водянкина О.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: kvintkl@gmail.com

5-гидроксиметилфурфураль (5-ГМФ) является молекулой-платформой для синтеза широкого спектра ценных соединений, среди которых большое значение имеет 2,5-фурандикарбоновая кислота (ФДКК). Наиболее перспективным способом получения ФДКК является аэробное каталитическое окисление 5-ГМФ с использованием нанесенных гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов [1]. В настоящее время широко исследовано влияние состава и структуры активного компонента на каталитические свойства нанесенных катализаторов. Однако, влияние носителя остается недостаточно изученным. Целью данной работы является исследование влияния оксидного носителя на каталитические свойства PdAu-нанесенных катализаторов для жидкофазного аэробного окисления 5-ГМФ. Серия катализаторов PdAu/ $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ с содержанием металла 2 масс.% и массовым отношением Au:Pd = 60:40 была получена методом осаждения восстановлением с использованием $HAuCl_4$ и H_2PdCl_4 в качестве прекурсоров Au и Pd [2]. Носители готовили цитратным золь-гель методом с использованием $Ce(NO_3)_2 \times 6H_2O$ и $ZrO(NO_3)_2 \times 2H_2O$ в качестве прекурсоров Ce и Zr. Согласно данным РФА и ПЭМ/ЭДА, во всех образцах присутствуют сплавные PdAu частицы на поверхности оксидного носителя $Ce_{1-x}Zr_xO_2$, состав и структура которого определяется отношением Ce:Zr. В ряду $ZrO_2 > Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2 > CeO_2$ растет активность катализаторов в селективном окислении 5-ГМФ в ФДКК. PdAu/ CeO_2 характеризуется выходом ФДКК 86% при 100% конверсии 5-ГМФ за 24 ч при 80 °С, в то время как для PdAu/ ZrO_2 основным продуктом реакции в этих условиях при полной конверсии 5-ГМФ была 5-формилфуран-2-карбоновая кислота (ФФКК), являющаяся интермедиатом, предшествующим образованию ФДКК. Наблюдаемая зависимость коррелирует с количеством поверхностного кислорода в оксидном носителе, обусловленного окислительно-восстановительной парой Ce^{3+}/Ce^{4+} , определенного по данным ТПВ- H_2 . Полученные результаты свидетельствуют о важной роли кислорода оксидного носителя в окислительных превращениях 5-ГМФ, что будет подробно обсуждаться в докладе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-30026).

Список литературы

- [1] Nameed S., Lin L., Wang A., Luo W. // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 10010120–10010146.
- [2] Timofeev K. L., Kharlamova T. S., Ezhov D. E., Salaev M. A., Svetlichnyi V. A., Vodyankina O. V. // *Appl.Cat. A: General*. 2023. V. 656. P. 119121–119131.

Альдольная конденсация фурфурола и циклогексанона в присутствии нанесённых MgAl катализаторов

Точилин Н.В.¹, Галеева Ю.Е.¹, Виноградов Н.А.^{1,2,3}, Пимерзин А.А.^{1,2,3}

¹Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

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

³Газпромнефть - Промышленные Инновации, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: to4ilin.nickolai@yandex.ru

Реакции, приводящие к увеличению углеродной цепи (альдольная конденсация, алкилирование, реакция Дильса-Альдера, и т.д.) используются для получения желаемого продукта, который имеет важное потребительское значение [1]. Фурфурол является промышленным химическим соединением, который получают из различных сельскохозяйственных отходов и древесины, он производится во всем мире тысячами тонн, являясь, таким образом, биовозобновляемым продуктом [2].

Альдольная конденсация фурфурола и циклогексанона с последующим гидрированием приводит к получению жидких углеводородов, используемых в качестве топлива. Выбор второго реагента в изучаемой реакции является ответственным этапом, практически определяющим структуру конечных продуктов и качество топлива. [6]

В работе изучена реакция альдольной конденсации фурфурола и циклогексанона на гетерогенных нанесённых MgAl катализаторах (рис. 1).

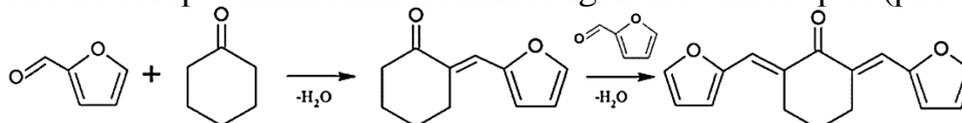


Рис. 1. Альдольная конденсация фурфурола и циклогексанона

Определено влияние состава MgAl катализаторов, их модифицирования гидроксидом натрия, а также параметров процесса на селективность по целевым продуктам и конверсию исходных реагентов. Рассчитаны константы скорости и энергия активации реакции при использовании наиболее эффективного катализатора.

Список литературы

[1] Zhang X. et al. // RSC advances. 2023. Т. 13. С. 9466-9478.

[2] Полежаев А. В. и др. // Энциклопедия инженера-химика. 2013. Т. 1. С. 36-43.

Механизм и продукты взаимодействия сероводорода со сталями

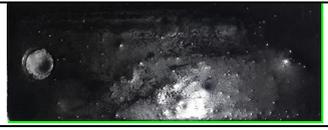
Федотов Д.С., Вагапов Р.К., Михалкина О.Г.

ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий - Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, Россия

E-mail: dmitriy.fedotov88@mail.ru

При взаимодействии H_2S со сталью в присутствии влаги происходит 2 параллельных разрушительных процесса: анодное растворение стали и катодное восстановление водорода. Образующиеся атомы водорода из-за замедленной молизации H^+ в H_2 способны проникать в структуру стали, вызывая ее наводороживание и снижение прочностных характеристик. По результатам автоклавных (при парциальных давлениях CO_2 и H_2S 1,5 и 0,8 МПа соответственно) испытаний при двух температурах (T) видно (табл. 1), что при сероводородной коррозии (СВК) скорость коррозии (K) достигает высоких значений в паровой и водной фазах. Наблюдаются снижение K с повышением T условий испытаний и более высокий K в паровой фазе (при нахождении над водой, с присутствием испаряющейся/конденсационной влаги). Оба эффекта связаны с образующимися продуктами СВК, морфология которых влияет на их защитные свойства. Под продуктами коррозии наблюдаются дефекты различной формы, характерные для условий присутствия H_2S (табл. 1).

Таблица 1. Результаты гравиметрического определения скорости СВК в автоклавных средах

Фаза	T , °C	K , мм/год	С продуктами коррозии	Без продуктов коррозии
паровая	30	1,119		
	90	0,655		
водная	30	0,707		
	90	0,503		

Анализ методом рентгеновской дифракции показал, что в водной среде формируются только кристаллические вещества, а в паровой - более половины состава продуктов СВК составляют рентгеноаморфные соединения. Основой осадка на стали является FeS тетрагональный (макинавит). При добавлении в водную среду CH_3COOH в обеих фазах на стальной поверхности к макинавиту добавляется другая форма, FeS (кубический). Исходя из данных рентгеновской дифракции, по формуле Селякова – Шерера был определен размер частиц основного продукта СВК (FeS тетрагонального) дифракционным методом. Было установлено, что размер образовавшихся кристаллов макинавита в паровой фазе составляет 81-1721 нм, а в водной фазе он существенно выше и достигает 13928 нм. На поверхности стальных образцов визуально видны блистеры (пузыри), образовавшиеся из-за проникновения H_2 в структуру металла (табл. 1). Свойства FeS также сказываются на возможности насыщения стали H_2 .

Извлечение с использованием субкритической воды экстрактов из шелухи красного лука и изучение их анти-ацетилхолинэстеразной активности

Хизриева С.С., Максименко Е.В., Ипполитова А.В., Борисенко Н.И.
*Научно-исследовательский институт физической и органической химии
 Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
 E-mail: hizrieva@sfedu.ru*

Лук (*Allium cepa* L.) является вторым после помидоров наиболее культивируемым (более чем в 170 странах) овощем в мире [1]. Например, лук красный культивируется во многих регионах РФ (Краснодарский край, Крым). Однако в результате этого образуются многотонные отходы в виде его шелухи. В составе этих отходов содержатся различные растительные метаболиты, в том числе полифенольные соединения. Для извлечения последних применяют различные методы экстракции: традиционные (экстракция растворителем, экстракция по Сокслету и др.) и современные (экстракция с помощью ультразвука, сверхкритическая экстракция и др.). Одним из современных методов к которому возрос интерес в последние годы является экстракция в среде экологически чистого и доступного растворителя - субкритической воде (СБВ) - вода при t от 100 до 374°C, находящаяся под давлением. В данной работе для экстракции биоактивных соединений из шелухи красного лука использовались два метода извлечения: традиционная экстракция растворителем (вода-этанол) и с помощью СБВ. Результаты показали, что оптимальные условия для извлечения полифенолов (208,3 мг ЭР/г сырья) с помощью СБВ были достигнуты при 130°C. Кроме того, для этого же СБВ-экстракта была получена самая высокая анти-ацетилхолинэстеразная (анти-АХЭ) активность со значением $IC_{50}=0,8$ мг/мл по сравнению с экстрактом, полученным традиционным способом (табл. 1). Таким образом, СБВ является прекрасной альтернативой для экстракции полифенолов, а также флавоноидов.

Таблица 1. Суммарное содержание полифенолов и флавоноидов в экстрактах, полученных в разных условиях и значения IC_{50} для анти-АХЭ активности

Метод экстракции	Анти-АХЭ активность IC_{50} , мг/мл	Суммарное содержание полифенолов по галловой кислоте (ЭГК), мг/г	Суммарное содержание полифенолов по рутину (ЭР), мг/г	Суммарное содержание флавоноидов по рутину (ЭР), мг/г
Традиционная	1.4	75.3	193.6	81.5
СБВ: 130°C	0.8	83.6	208.3	110.5
СБВ: 220°C	1.1	73.7	188.7	69.9

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

Список литературы

[1] Stoica F., Râpeanu G. et al. // The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati. Fascicle VI-Food Technology. 2020. T. 44. №. 2. С. 104-126.

Исследование процесса релиза метилурацила из полимерных композиционных материалов на основе акриловых сополимеров и детонационных наноалмазов

Хоманец Е.В.¹, Григорьев Д.В.², Сивцов Е.В.¹, Успенская М.В.²

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

²*Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: ekaterinahomanec@gmail.ru

Широкое применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) обусловлено возможностью комбинаций различных технологически важных свойств. Одним из материалов, активно используемых в области медицины, являются гидрогели. Это полиэлектролитные сетки, отличающиеся способностью поглощать большие объемы различных жидкостей, в том числе биологических.

Гидрогели на основе акриловых сополимеров давно изучены. Их основными плюсами являются: дешевизна, отсутствие токсичности, высокая сорбционная ёмкость, способность изменять свою структуру и свойства под действием внешних факторов. В то же время они имеют недостатки, ограничивающих их применение: низкие физико-механические характеристики и отсутствие биологической активности. Устранить оба недостатка можно путем использования детонационных наноалмазов в качестве наполнителя. Данные наночастицы способствуют конъюгации макромолекул сополимеров друг с другом, повышая прочностные свойства ПКМ. Кроме того, они обладают антимикробной и противогрибковой активностью.

В данной работе был исследован релиз лекарственного вещества (ЛВ) из ПКМ на основе акрилового гидрогеля, наполненного детонационными наноалмазами. В качестве ЛВ был выбран метилурацил, обладающий способностью ускорения процессов регенерации клеток, иммуностимулирующим эффектом, противовоспалительными свойствами. С использованием УФ-спектроскопии была изучена кинетика выделения ЛВ от времени. Эта зависимость представляет собой экспоненциальную кривую с выходом на плато в области 24 %. Для математического описания процесса релиза были рассмотрены 4 модели десорбции: Хигучи, Бейкера-Лонсдейла, Корсмаера-Пеппаса, Хопфенберга. Основываясь на значении коэффициента детерминирования ($R^2 = 0,98$), была выбрана модель Бейкера-Лонсдейла. Также в работе была изучена кинетика набухания, построена кривая степени набухания от времени. Полученные данные зависимости процента высвобождения ЛВ от времени позволяют сделать вывод о возможности создания пролонгированной формы метилурацила на основе синтезированного ПКМ.

Переработка тяжелой дизельной фракции на цеолитном катализаторе

Чебанова Е.С., Богданов И.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия

E-mail: esc14@tpu.ru

Переработка тяжелой дизельной фракции на цеолитном катализаторе – процесс, не требующий дорогостоящих катализаторов и использования водородосодержащего газа. Благодаря переработке на цеолите достигается значительное изменение физико-химических свойств продукта в сравнении с сырьем (тяжелой дизельной фракцией) [1]. Изменение физико-химических свойств связано с изменением состава, в частности с изменением группового углеводородного состава. Результаты определения группового углеводородного состава сырья и продукта представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Групповой состав тяжелой дизельной фракции и продукта её переработки

Тяжелая дизельная фракция	
Группа углеводородов	Содержание, % масс
Арены	18,55
Нафтены	7,21
Парафины	74,24
Продукт переработки	
Группа углеводородов	Содержание, % масс
Арены	42,41
Нафтены	28,86
Парафины	28,74

Из результатов, представленных в таблице 1 видно значительное снижение содержания парафинов и рост содержания аренов и нафтенов в составе продукта, что и обуславливает значительное изменение физико-химических свойств. Так температура помутнения и замерзания меняются более чем на 60 °С. Предельная температура фильтруемости полученного продукта достигает значения -61 °С. Помимо этого у продукта снижается плотность, вязкость и содержание серы [1]. При сравнении с требуемыми характеристиками согласно [2] можно заметить, что переработка на цеолитном катализаторе позволяет из летнего дизельного топлива получить арктическое [2].

Список литературы

- [1] Чебанова Е. С., Богданов И. А., Алтынов А. А. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова: в 2 т., Томск, 15-19 Мая 2023. - Томск: ТПУ, 2023 - Т. 2 - С. 133-134.
- [2] ГОСТ 305-2013. Межгосударственный стандарт. Топливо дизельное. Технические условия

Синтез и исследование свойств биоцидных материалов на основе кремнийорганического сырья и ПГМГ

Чепурнова С.Ю.^{1,2}, Шкинёв П.Д.¹, Дроздов Ф.В.¹, Струкова Е.Н.⁴, Музафаров А.М.^{1,3}

¹*Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия*

²*Московский физико-технический институт (ГУ), Москва, Россия*

³*Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия*

⁴*НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе, Москва, Россия*

E-mail: chepurnova.su@phystech.edu

Сегодня для нас нет ничего актуальнее создания кремнийорганических материалов с бактерицидными свойствами. Например, силоксановые полимеры или силикагель ввиду своих замечательных свойств очень широко применяются в быту, медицине, хирургии, системах очистки и так далее [1]. Однако есть у таких материалов и недостатки, среди которых важно отметить отсутствие антибактериальной активности.

Перспективным направлением в области развития антибактериальных материалов является их химическая модификация. И одними из самых перспективных и многообещающих бактерицидных модификаторов являются гуанидин и его производные [2]. Многие из них коммерчески доступные, недорогие и в меру токсичные.

По этим причинам получение кремнийорганических материалов, модифицированных гаунидином, является перспективным направлением. Однако модификация соединений, содержащих силоксановую связь, является не простой задачей, так как гуанидин – сильное основание, в присутствии которого связь Si-O разрушается [3].

В данной работе мы разработали методику модификации частиц SiO₂ полигексаметиленгуанидином (ПГМГ), а также исследовали антибактериальную активность суспензий данных частиц. Грамположительные и грамотрицательные бактерии погибали спустя некоторое непродолжительное время (в зависимости от концентрации частиц). При концентрации 5 мг/мл все колонии гибли уже через 2-4 часа.

На основании полученных данных можно судить о возможности широкого применения полученных частиц в газо- и водоочистке, фильтрационных системах и многих других областях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант номер 22-13-00459).

Список литературы

- [1] Chunfeng Ma, Hao Zhou, Bo Wu. // *Langmuir*, 2009, Vol. 25, № 16, p. 9467-9472
[2] Walczak M., Richert A., Burkowska-But A. J. // *Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2014. Vol. 41, № 11, p. 1719–1724.
[3] F.V. Drozdov, A.N. Tarasenkova, M.S. Parshina. // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2020, Vol. 916, p. 121243

Термоэлектрические свойства композитов с матрицей скуттерудита

Чернышова Е.В.¹, Новицкий А.П.², Сергиенко И.А.², Воронин А.И.¹, Ховайло В.В.¹

¹Университет науки и технологий МИСиС, Москва, Россия

²Национальный Институт Материаловедения, Цукуба, Япония

E-mail: evgeniachernyshova8@gmail.ru

В настоящее время промышленность сосредоточена на разработке и производстве термопар для термобатарей из сегментированных материалов, что позволяет достигать требуемый диапазон температур с сохранением высокой эффективности преобразования в термоэлектрическом генераторе [1]. Однако различие механических свойств и низкая химическая стабильность уложенных друг на друга материалов могут снизить максимальный коэффициент полезного действия системы и быстро выводить ее из строя. Одним из решений данной проблемы является получение композиционных термоэлектрических материалов.

Скуттерудит состава $\text{InCo}_4\text{Sb}_{12}$ является одним из наиболее эффективных полупроводников *n*-типа проводимости для термоэлектрических применений в области средних температур (400 – 700 К) [2]. В данной работе исследуется влияние добавки ZnO на параметры термоэлектрической эффективности, а именно: коэффициента Зеебека, электропроводности и теплопроводности. $\text{InCo}_4\text{Sb}_{12}$ был синтезирован с помощью индукционной плавки, затем производилось смешивание в шаровой мельнице в стехиометрических соотношениях с нанопорошком ZnO с целью получения композита $(\text{InCo}_4\text{Sb}_{12})_{1-x}\text{ZnO}_x$ ($x = 0; 0,01; 0,027; 0,074$ массовых долей). Консолидация осуществлялась методом искрового плазменного спекания.

При исследовании фазового состава было обнаружено содержание не только оксида цинка, но также оксида индия и твердого раствора $(\text{In,Zn})_3\text{Co}$, что говорит о взаимодействии матрицы с включениями ZnO .

Показано, что наибольшее влияние оксид цинка оказывает на теплофизические свойства скуттерудита: для $(\text{InCo}_4\text{Sb}_{12})_{0,926}\text{ZnO}_{0,074}$ теплопроводность увеличена почти в два раза при комнатной температуре. Электропроводность снижена на 20 % для того же состава, в то время как коэффициент Зеебека изменяется в пределах ошибки на всем измеренном диапазоне температур у всей серии образцов. Также наблюдается рост микротвердости полученных композитов с увеличением концентрации оксида цинка.

Работа выполнена при финансовой поддержке российского научного фонда (проект № 19-79-10282-П).

Список литературы

[1] Delpech B. et al. // Energy. 2018. V. 158. P. 656-665.

[2] Rogl G., Rogl P. // Current opinion in green and sustainable chemistry. 2017. V. 4. P. 50-57.

Комплексный подход к исследованию состава коррозионного осадка

Чумаков К.В.¹, Вагапов Р.К.², Запевалов Д.Н.², Лаптев А.М.^{1,2}, Олиференко Г.Л.¹¹ Мытищинский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана, Мытищи, Россия² ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий - Газпром ВНИИГАЗ», Москва, Россия

E-mail: kirill.chumakov2018@mail.ru

Коррозия трубопроводов представляет серьезную угрозу их безопасной эксплуатации. Анализ состава образующихся продуктов коррозии, осадков и отложений позволяет определять механизмы протекания коррозионных процессов. В месте сквозного дефекта на наружной поверхности трубы, по которой транспортируется горячая вода, образовался осадок (рис. 1А), представляющий из себя порошковую пробу желтого цвета (рис. 1Б).

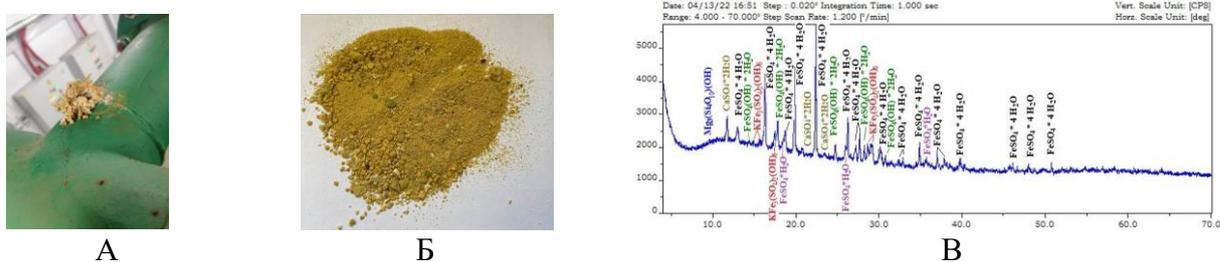


Рис. 1. Внешний вид осадка на трубе (А) и перед анализом (Б), дифрактограмма осадка (В).

В результате проведенного исследования методом хромато-масс-спектрометрии в осадке не было выявлено следов органических соединений. Анализ методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФС) показал, что в осадке в значимых количествах присутствуют сера, кальций и железо. Далее было проведено исследование методом рентгеновской дифракции (XRD).

Из дифрактограммы XRD-анализа (рис. 1В) видно, что в осадке присутствуют розенит ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ссомольнокит ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), бутлерит ($\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и ярозит ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). Два последних из них можно отнести к так называемой «зеленой ржавчине» (*green rust*), состоящих из гидроксидов Fe (II) или Fe (III) с прослойками анионов и молекул воды. По-видимому, составные компоненты осадка образовались во влажной среде при взаимодействии смешанных $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{Fe}(\text{OH})_z$ с сульфатами, содержащимися в водной среде. О присутствии сульфат-анионов в воде свидетельствует также формирование гипса в осадке ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Данные XRD совпадают с элементами (Fe, S, Ca), определенными РФС. $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ могли образоваться в результате дегидратации и удаления из них прослоек гидроксид-анионов.

Коррозионно-механическая прочность сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ в биологических средах

Чуракова А.А.^{1,2}

¹ *Институт физики молекул и кристаллов Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Уфа, Россия*

² *Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия*

E-mail: churakova_a@mail.ru

Сплавы с памятью формы (СПФ) нашли широкое применение в медицине в качестве имплантируемых в организм длительно функционирующих материалов. Особый класс сплавов с памятью формы составляют сплавы никеля и титана - сплавы NiTi [1]. Для использования сплавов TiNi в качестве устройств, работающих в коррозионных средах, или в качестве материалов имплантатов, предъявляет к ним повышенные требования по коррозионной стойкости в различных средах. Однако отсутствуют исследования коррозионно-механической стойкости сплавов TiNi в различных коррозионных средах. В качестве материала исследования был выбран сплав $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ со структурой аустенита. Исследования коррозионно-механической прочности проводились на стандартных объемных образцах в крупнозернистом состоянии путем механических испытаний на растяжение по схеме одноосного растяжения со скоростью перемещения траверсы $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ как на воздухе при температуре 24 °С, так и в среде растворах Хэнкса, Рингера и 0,9% NaCl при температуре 37 °С. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в коррозионных средах наблюдается снижение предела прочности и предела текучести от 1 до 6,3 % в зависимости от коррозионной среды. Наибольшее снижение характерно для раствора Хэнкса, наименьшее для раствора Рингера. В исходном состоянии на поверхности наблюдаются полосы деформации с характерным рельефом, излом квази-хрупкий с характерными ступеньками и гребнями, однако при больших увеличениях можно наблюдать ямки более характерные для вязкого разрушения. Испытания в растворе Рингера не приводят к изменениям характера разрушения, на поверхности наблюдаются более выраженные полосы деформации. В растворе 0,9% NaCl на поверхности образца помимо полос деформации наблюдаются в небольшом количестве продукты коррозии, излом имеет более выраженный вязкий характер с ямками различного диаметра и глубины. На образце после испытания в растворе Хэнкса по всей поверхности образца наблюдаются продукты коррозии и незначительные питтинговые коррозионные повреждения небольшого диаметра расположенные ближе к оси растяжения. Характер разрушения не изменился, для него также характерны как гребни, так и ямки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/>.

Список литературы

[1] Khachin V.N., Pushin V.G., Kondratiev V.V. М.: Nauka. 1992. 161 p.

Исследование биоцидных свойств кремнийорганических производных гуанидина и кватернизованных аммонийных оснований

Шагиданова М.И.^{1,2}, Шкинёв П.Д.¹, Дроздов Ф.В.¹, Музафаров А.М.¹

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
Москва, Россия

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

E-mail: shagidanova.marina@bk.ru

На данный момент остро стоит проблема распространения инфекционных очагов в местах общественного пользования и образования устойчивых биопленок микроорганизмов на медицинском оборудовании. Одним из наиболее эффективных решений для этих проблем будет создание антибактериальных покрытий.

Кроме того, покрытия из антибактериальных материалов благодаря антикоррозийным свойствам также могут решить серьезную инженерную проблему биообрастания на поверхностях морской инфраструктуры [1].

Нами были разработаны методики синтеза кремнийорганических производных тетраметилгуанидина (ТМАГ) и четвертичных аммониевых соединений на основе тетраметилэтилендиамина с различной длиной алкильного хвоста (ТМЭДА-С₁₀, ТМЭДА-С₁₆). Было проведено сравнение антибактериальных свойств полученных соединений. Все вещества проявляют антибактериальные свойства на различных типах поверхностей, наиболее эффективны четвертичные соединения тетраметилгуанидина (ТМЧГ).

Таблица 1. Результаты измерений

S. aureus 43300 часы	Образец ТМАГ, lg КОЕ/мл	Образец ТМЧГ, lg КОЕ/мл	Образец ТМЭДА-С ₁₀ , lg КОЕ/мл	Образец ТМЭДА-С ₁₆ , lg КОЕ/мл
0	5,9	5,9	6,1	5,6
2	3,4	2,5	4,5	3,2
4	2,2	1	3,6	2,5
6	1	1	2,6	1
24	1	1	1	1

Список литературы

[1] Tim Egghe, Rino Morent, Richard Hoogenboom, Nathalie De Geyter. // Trends in biotechnology. 2023. p. 63-76

Особенности синтеза вязкостных присадок методами обратимого ингибирования и обратимой передачи цепи

Шанвар С., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.

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

E-mail: sameehsshanwar.1995@gmail.com

Рациональное использование нефтяных масел, улучшение их качества и расширение ресурса работоспособности двигателей внутреннего сгорания являются важнейшими задачами современной нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности [1]. Добиться усовершенствования технологических характеристик минеральных масел можно путем применения присадок на полимерной основе – вязкостных компонентов. В связи с поставленными выше задачами при разработке масел предъявляют жесткие требования к загущающим компонентам. В частности, требуется высокая загущающая способность, механическая, термическая и термоокислительная стабильность вязкостных присадок. Для синтеза загущающих присадок на основе сополимеров эфиров метакриловой кислоты фракции C₁₀-C₁₄ с четко заданными молекулярно-массовыми характеристиками нами предложены два подхода контролируемой полимеризации: обратимого ингибирования и обратимой передачи цепи. Синтез линейных и разветвленных сополимеров на основе алкилметакрилатов в условиях обратимого ингибирования проводился в присутствии таких источников стабильных нитроксильных радикалов как нитроны и нитрозосоединения. Роль регулятора молекулярно-массовых характеристик в процессах обратимой передачи цепи выполнял 2-пропил-2-цианобензоат. Оба подхода позволяют синтезировать присадки определенной структуры с четко заданными молекулярными массами (ММ) в диапазоне от 5 000 до 100 000 Da. Анализ загущающей способности вязкостных присадок различной ММ и архитектуры при их введении в средневязкостный компонент масла или индустриальное масло показал, что наибольшей загущающей способностью обладают полимеры с высокими значениями ММ и широким ММР. При этом разветвленные полимеры при сопоставимой ММ с линейными обладают меньшей загущающей способностью при высоких температурах. В случае использования низкомолекулярных образцов существенного повышения вязкости и индекса вязкости масла можно добиться путем увеличения концентрации присадок в 2-4 раза. С другой стороны установлено, что линейные полимеры с низкими значениями ММ и полидисперсностью независимо от выбранного способа получения обладают большей стойкостью к механической, термической и термоокислительной деструкции.

Список литературы

[1] Rudnick L. R. Lubricant additives. Chemistry and applications. CRC Press. Taylor & Francis Group. 2009. 790 p.

Гранулированные композиты на основе волластонита и хардистонита

Шевченко А.Е., Солоненко А.П.

Омский государственный медицинский университет, Омск, Россия

E-mail: alisa_shevchenko@list.ru

Перечень веществ, которые обладают свойствами биоактивности и биосовместимости и поэтому могут быть использованы для восстановления дефектов твердых тканей человека, значительно расширился в последнее десятилетие. Так, все большее внимание уделяется созданию материалов на основе силикатов кальция, а именно их форм, содержащих ионы магния и цинка.

В данной работе по эмульсионной технологии получали сферические гранулы из синтетических порошков волластонита (ВТ, β - CaSiO_3) и оксида цинка; желатин использовали в качестве связующего компонента. Количество ZnO варьировали в диапазоне от 0 до 25 масс.%. Полученные гранулы прокаливали при температуре 1250 °С в воздушной атмосфере и исследовали методами ТГА, РФА, ИК-Фурье-спектроскопии, СЭМ, ситового анализа, оценивали пористость материалов. Установлено, что гранулы имеют форму близкую к сферической и размеры от 0.1 до 3 мм, преобладает фракция с диаметром 1 - 2 мм. Пористость прокаленных образцов возрастает от 55.7 ± 2.6 до 61.6 ± 2.0 по мере увеличения содержания ZnO в исходной порошковой смеси. В процессе прокаливания из состава гранул удаляется связующий компонент (порядка 17.5 масс.%), происходит взаимодействие CaSiO_3 и ZnO с образованием фазы хардистонита (ХТ, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$), а также спекание керамических частиц с образованием минерального каркаса (рис. 1).

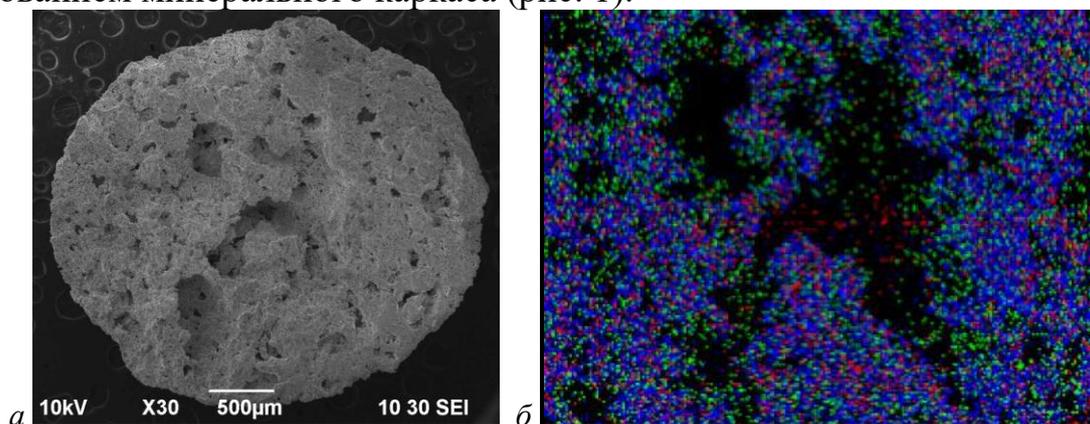


Рис. 1. Микрофотография внутренней структуры гранулы из ВТ и 25 масс.% ZnO (а) и карта распределения по поверхности кальция (синие точки), кремния (зеленые точки) и цинка (красные точки)

По данным РФА и ИК-Фурье-спектроскопии все образцы гранул содержат фазы α - CaSiO_3 и $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ в различных пропорциях, зависящих от содержания ZnO в исходной порошковой смеси.

Полученные материалы могут быть использованы для восстановления дефектов твердых тканей человека.

Разработка и исследование плёнок для трансдермальной доставки 5-фторурацила, привитого к наноцерию

Шеферов И.А.¹, Емашева А.А.¹, Шеферова А.А.², Мельникова Н.Б.¹

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

²Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород, Россия

E-mail: i-sheferov98@yandex.ru

5-фторурацил (5-ФУ) – лекарственное вещество, известное с 1956 г., остаётся широко востребованным и в настоящее время для лечения различных дерматологических заболеваний, в том числе, актинический кератоз, дерматит и меланома. Серьёзной проблемой для его использования является высокая токсичность препарата при пероральном, инъекционном путях введения.

В настоящей работе исследованы полимерные дермальные плёнки с 5-ФУ, позволяющие снизить нежелательные побочные эффекты и дозировку. В задачи исследования входили разработка синтеза наночастиц оксида церия (CeO_2 нч) в матрице полимера - гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ), составов трансдермальной плёнки 5-ФУ, иммобилизованного на CeO_2 нч в полимерной матрице ГПМЦ, изучение свойств CeO_2 нч. Синтез CeO_2 нч в матрице полимеров ГПМЦ проводили методом окислительного осаждения с использованием меглумина и церия нитрата в присутствии кислорода воздуха в спиртовой дисперсии полимера при 60 °С. Схема синтеза приведена на рисунке 1.

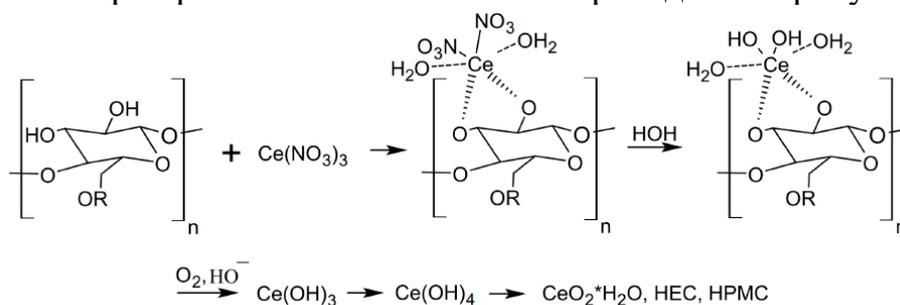


Рис. 1 Схема синтеза CeO_2 нч в матрице ГПМЦ

5-ФУ вводили на заключительной стадии процесса. Образующийся гель высушивали в ступенчатом режиме в чашке Петри при 60 °С в течение 2-х часов и при комнатной температуре - 1 час. Включение 5-ФУ в плёнку устанавливали методами ИК и ВЭЖХ после экстракции. Контроль за структурой CeO_2 нч проводили методами ИК, УФ, ПРФА, АСМ и EDX. Высвобождение 5-ФУ из трансдермальной полимерной плёнки и прогнозирование проницаемости компонентов через роговой слой кожи проводили с помощью диффузионной ячейки Франца и модифицированной липидами ацетилцеллюлозной мембраны. Исследования показали, что высвобождение 5-ФУ из оптимального состава плёнки приближалось к 85%.

Эффективность фотокаталитического окисления с использованием фотокатализаторов в композитных материалах на основе ПММА

Шилова Е.В., Фукина Д.Г., Сулейманов Е.В.

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

E-mail: nika costa3841@gmail.com

Использование фотокатализаторов в порошковой форме осложняется процессом их удалением из раствора после завершения процесса, поэтому большой интерес представляет создание фотокаталитических композиций, где катализатор нанесен на поверхность носителя. В качестве носителя был выбран ПММА из-за его широкого применения в различных областях деятельности человека. В данной работе были исследованы образцы на основе четырёх фотокатализаторов (TiO_2 , WO_3 , CsTeMoO_6 , $\text{RbTe}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$). Диоксид титана и триоксид вольфрама являются широко известными фотокатализаторами и демонстрируют высокую эффективность в порошковой форме. Два других были исследованы в нашей научной группе и характеризуются активностью в видимой области света. Методом радикальной полимеризации были получены образцы ПММА двух видов (стекло и губчатый полимер) с разным содержанием катализаторов (0.5%, 1%, 2%). Исследование морфологии и элементного состава полимерных образцов методом СЭМ с РМА показало равномерное распределение фотокатализатора на поверхности. Фотокаталитическую активность композиций определяли по степени разложения красителя метиленового синего (рисунок 1). Композиции с TiO_2 работают заметно хуже, чем исходный порошок, что может быть связано с поглощением ПММА в области УФ. Оба вида композиций со сложными оксидами сохраняют фотокаталитическую активность, однако она ниже, чем у соответствующих порошков. Наилучший результат демонстрируют полимерные губки с WO_3 , где удалось достичь конверсии уровня порошка, несмотря на значительно меньшую концентрацию катализатора в полимере.

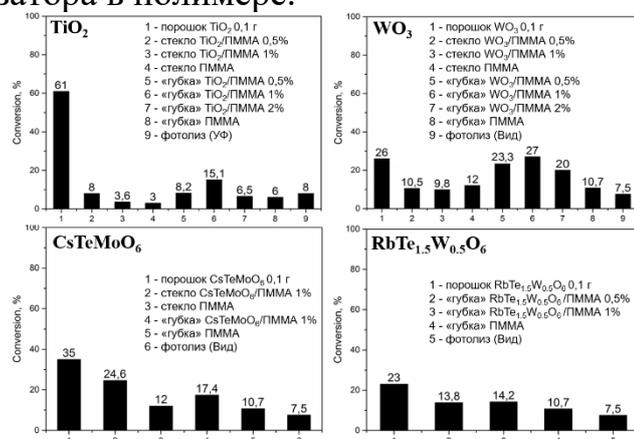


Рис. 1. Результаты измерения конверсии после 6 часов фотокатализа.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание FSWR-2023-0024).

Моделирование кинетики деградации низкотемпературных фосфатов кальция в псевдофизиологических условиях

Шлыков М.А.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байков РАН,
Москва, Россия*

E-mail: ceshakov@gmail.com

Восстановление дефектов костной ткани с использованием остеопластических материалов (в частности, фосфатов кальция) – сложный и не до конца изученный процесс [1], который, тем не менее, в некоторых случаях является единственным возможным способом лечения [2]. Трудность исследования процесса регенерации состоит в необходимости сочетания биологических и химических знаний: процесс заживления принято условно делить на четыре фазы – воспалительную, мягкой мозоли, твердой мозоли, ремоделирования; фазы следуют последовательно, при этом имплантат может подвергаться резорбции и фазовым переходам, взаимодействовать с ионами, органическими соединениями и формульными элементами крови – следовательно, значительно изменять свою морфологию и физико-химические свойства.

Настоящее исследование направлено на развитие способов моделирования первой (воспалительной) фазы при имплантации кальций-фосфатного материала. Работа состоит из двух составляющих: биологической и материаловедческой, в которой изучался первый элементарный акт – кинетика резорбции ФК в буферных системах, имитирующих среды организма. Для этой цели были выбраны дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), октакальцийфосфат (ОКФ, $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$), гидроксипатит (ГА, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$); эксперимент проводился в двух стандартных (согласно ГОСТ по исследованию биоматериалов) растворах: SBF и PBS.

Для ДКФД в обоих растворах наблюдалось уменьшение массы, снижение pH раствора, увеличение площади поверхности образца. Осуществлялся фазовый переход ДКФД→ОКФ, который может быть описан в терминах химической кинетики.

В результате решения кинетических уравнений получена модель, описывающая поведение ДКФД в псевдофизиологических условиях. Модель успешно экстраполируется для описания поведения образцов ОКФ и ГА в идентичных условиях.

Список литературы

- [1] Bahney C. S. et al. //Journal of Orthopaedic Research®. – 2019. – Т. 37. – №. 1. – С. 35-50.
[2] Wei S. et al. //Military medical research. – 2020. – Т. 7. – №. 1. – С. 1-25.

Влияние СВЧ излучения на синтез адипинатов древесины

Штепенко Д.Е., Протопопов А.В.

*Алтайский государственный технический университет**им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия*E-mail: a_protopopov@mail.ru

В ходе проведенной работы, нами было исследовано взаимодействие древесины осины с адипиновой кислотой в среде толуола. Реакцию проводили в течении 10-60 минут при температурах 80 и 120 °С.

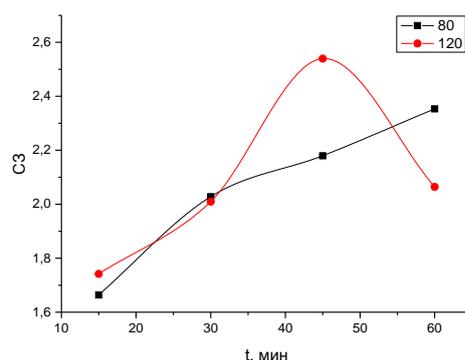


Рис. 1. Степень замещения в полученных продуктах

Исследование полученных продуктов методом ИК-спектроскопии (рисунок 2) показало образование сложноэфирных связей, при этом в продукте взаимодействия наблюдается уменьшение полосы поглощения в области 3600 см^{-1} в результате уменьшения количества свободных гидроксильных групп и увеличение полосы поглощения в области 1740 см^{-1} , характерной для колебаний сложноэфирной группы, что также свидетельствует о протекающем взаимодействии.

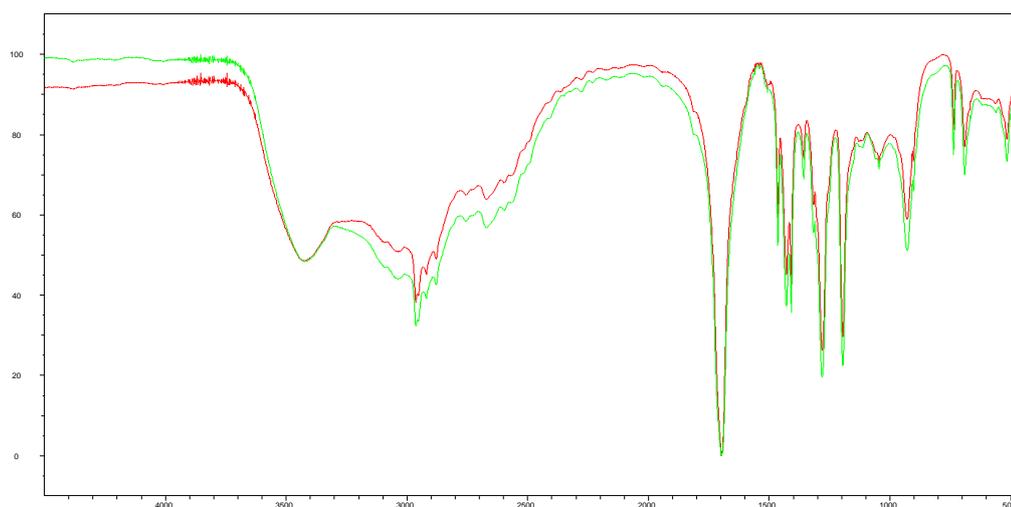


Рис. 2. ИК-спектр продуктов взаимодействия древесины

Удаление отложений цеолитов и неорганических солей в нефтегазопромысловом оборудовании органическими кислотами

Шустваль А.А.^{1,2}, Гильмутдинов Б.Р.^{1,2}, Фоломеев А.Е.^{1,2}, Лебедева И.П.¹,
Анциферова А.В.²

¹*Иркутская нефтяная компания, Иркутск, Россия*

²*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Иркутск, Россия*

E-mail: Shustval_AA@irkutskoil.ru

Для осушки природного и нефтяного газа на нефтегазодобывающих предприятиях используют цеолиты. В ходе эксплуатации осушительных установок происходит постепенное разрушение цеолита, частицы которого переносятся далее по системе и откладываются на внутренней поверхности алюминиевых теплообменников. Помимо этого, в летний период времени используется вспомогательное водяное охлаждение оборудования, что приводит к дополнительному образованию солевых отложений на наружной поверхности.

Образующиеся отложения негативно сказываются на работе теплообменников и могут вовсе вывести оборудование из строя. Цель данной работы заключается в разработке оптимальной рецептуры растворов на основе органических кислот для эффективного удаления отложений цеолита в летний и зимний период, а также карбоната кальция с выполненного из алюминия оборудования при минимальном коррозионном воздействии.

Согласно проведенным исследованиям, раствор уксусной кислоты (до 10 %масс), и раствор лимонной кислоты (до 36,5 %масс) обладают низкой коррозионной агрессивностью по отношению к оборудованию [1-2].

По результатам лабораторных испытаний определили оптимальные кислотные растворы для удаления отложений: в летний период – 20 %масс раствор лимонной кислоты, в зимний период – водометанольный раствор лимонной кислоты (ВМРЛК), в котором концентрация метилового спирта и лимонной кислоты соответственно 50 %об : 10 %масс.

Проведены опытно-промысловые испытания (ОПИ) технологий очистки внутренней поверхности теплообменников от цеолита в два этапа (в зимний и летний период), и наружной поверхности от карбоната кальция. ОПИ данных технологий показали свою эффективность, поэтому рекомендуется использование в летний период 20 %масс раствора лимонной кислоты, для зимнего периода – ВМРЛК.

Список литературы

- [1] Xingxiang Wang, Qingman Li, Huafeng Hu [et al.]. // Journal of Colloid and Interface Science. 2005; 290: 481–488.
[2] Blake R.E., Walter L.M. // Chemical Geology. 1996; 132: 91–102.

**Синтез и термоэлектрические свойства скуттерудита химического состава
 $\text{Ce}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$**

Щербакова К.А., Чернышова Е.В., Аргунов Е.В., Бочканов Ф.Ю., Ховайло В.В.
Университет науки и технологий МИСИС, Институт новых материалов и нанотехнологий, Москва, Россия
E-mail: m1804497@edu.misis.ru

Скуттерудиты – одни из самых перспективных классов материалов, которые используют для создания термоэлектрических (ТЭ) модулей в термоэлектрических генераторах. Данные соединения обладают достаточно высокой ТЭ эффективностью [1] и химической стабильностью в рабочем диапазоне температур, что делает их идеальными для использования в космических приложениях и других областях, где требуются надежные и эффективные источники энергии [2].

В основном скуттерудиты получают длительными и энергозатратными методами. Например, традиционный метод, предполагает инкапсульное плавление исходных компонентов при высоких температурах и последующий длительный отжиг для достижения химической однородности и стабильности материала [3]. Ученые активно исследуют новые, более эффективные методы с применением альтернативных подходов, позволяющих сократить затраты энергии на процесс синтеза и уменьшить время реакции. За последние десятилетия опубликованы статьи, в которых фаза скуттерудита получена за 40 ч [4], 20 ч [5] или 10 ч [4]. В нашей работе скуттерудит химического состава $\text{Ce}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ получен методом, включающим механохимический синтез (МС) и искровое плазменное спекание (ИПС). В процессе МС быстрые соударения между шарами и порошком способствуют уменьшению размера частиц, вплоть до формирования активных центров, которые облегчают процесс диффузии и стимулируют протекание реакции. Метод ИПС позволяет быстрее и эффективнее консолидировать материалы, увеличивает их плотность и позволяет контролировать рост зерен. На данном этапе работа была направлена на установление оптимальных параметров как для МС, так и для ИПС, т.к. в скуттерудитах *p*-типа в большинстве случаев наблюдается выделение вторичных фаз FeSb_2 и Sb из-за декомпозиции основной фазы. Детальные результаты работы будут представлены в докладе. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-10282-П).

Список литературы

- [1] Rogl G. et al. // Acta Mater. 2015. Т. 95. С. 201-211.
- [2] Chen Y. et al. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2018. Т. 2018. С. 1-9.
- [3] Joo G. S., Shin D. K., Kim I. H. // J. Electron. Mater. 2016. Т. 45. С. 1251-1256.
- [4] Song X. et al. // J. Alloys Compd. 2005. Т. 399. №. 1-2. С. 276-279.
- [5] Bao S. et al. // Mater. Lett. 2006. Т. 60. №. 16. С. 2029-2032.

Влияние процесса седиментации на микроструктурные свойства нанопорошка $\text{Er:Y}_2\text{O}_3$ и оптическое качество синтезируемых керамик

Щукина А.А.^{1,2}, Шитов В.А.²

¹Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия
E-mail:fisher-alexa@mail.ru

Интенсивно развиваемый в последнее время керамический подход к получению беспористых низкодефектных материалов открывает новые возможности для использования оксида иттрия в качестве активной лазерной среды [1]. Разработанная в Институте электрофизики технология изготовления лазерных керамик заключается в использовании нанопорошков, полученных методом лазерного синтеза [2]. Эти нанопорошки имеют один, но значительный недостаток: наличие крупных формирований в виде застывших капель расплава и обломков мишени, которые в конечном итоге приводят к образованию локальных центров рассеяния и снижению эффективности генерации. В настоящей работе для исключения крупных формирований, был использован метод седиментации. Методами БЭТ и РФА показано, что седиментированные наночастицы $\text{Er:Y}_2\text{O}_3$ имеют однородную фазу и диаметр, не превышающий 300 нм, что демонстрирует полное удаление обломков и капель мишени. При этом прозрачность керамики возрастает с 30% до 80% (рис. 1).

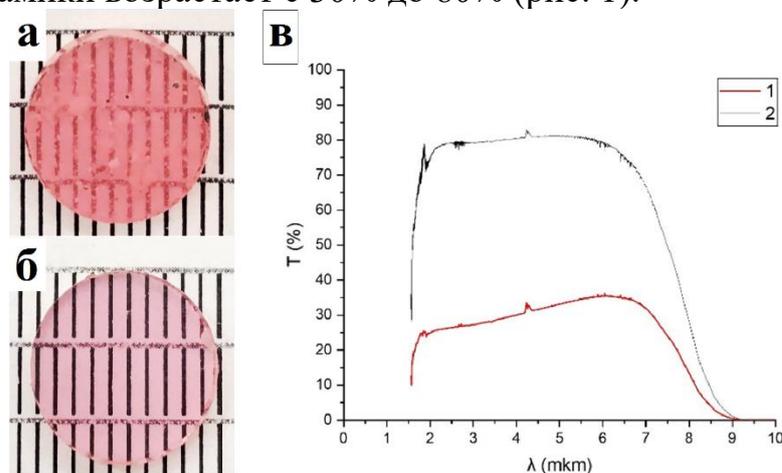


Рис. 1. Фото керамики из (а) неседиментированного и (б) седиментированного нанопорошка; (в) - спектры пропускания (1 – образец из неседиментированного нанопорошка, 2 – образец из седиментированного нанопорошка)

Список литературы

[1]. А.С. Иватушенко, Ю.М. Анненков, А.А. Сивков // Науковедение. 2013. №3. 8 с
[2]. V.V. Osipov, Yu.A. Kotov, M.G. Ivanov, et al. // Laser Physics. 2006. vol. 16. №1, p. 116-125

Использование кверцетина для синтеза наночастиц серебра и их иммобилизации на трековые мембраны

Юренков Д.И.¹, Фадейкина И.Н.^{1,2}, Андреев Е.В.²

¹Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

E-mail: danil_yurenkov@mail.ru

Синтез наночастиц и модификация их поверхности имеют важное значение в области нанотехнологий. Наночастицы металлов, в том числе серебра, созданные с использованием методов «зеленой» химии, применяются в разработке терапевтических и диагностических средств, для создания биологических сенсоров, основанных на спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света [1]. В работе рассматривается способ получения и стабилизации наночастиц серебра (НЧС) путем восстановления ионов серебра кверцетином. Использовать такие наночастицы можно в растворе, но более перспективным способом является формирование нанорельефа на подложке, например, на трековой мембране (ТМ). Для перезарядки поверхности и лучшего закрепления наночастиц полиэтилентерефталатные ТМ модифицировались раствором полиэтиленimina. НЧС осаждались путем фильтрации.

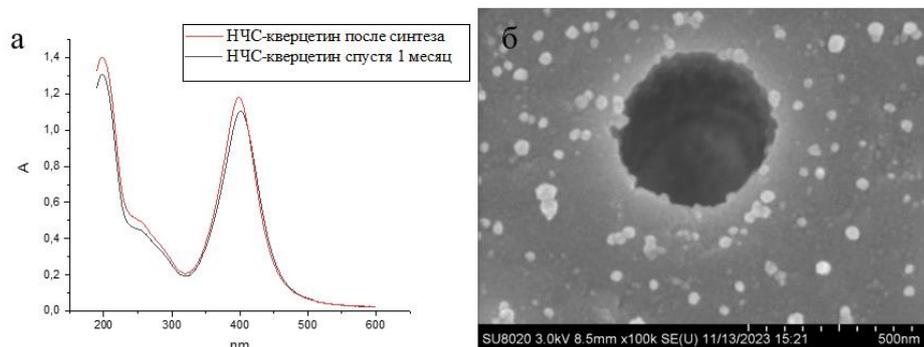


Рис. 1. А) Изменение спектров оптического поглощения в УФ и видимой области полученных золей наночастиц серебра, синтезированных при помощи кверцетина, Б) Микрофотография ТМ с наночастицами серебра, полученная методом растровой электронной микроскопии.

По спектрам оптического поглощения (рис.1а) видно, что пик плазмонного резонанса, наблюдаемый в районе 400 нм, в течение месяца оставался практически неизменным, что говорит об устойчивости НЧС. О стабильности НЧС так же можно судить по значению дзета-потенциала поверхности, он составил -45,6 мВ. По микрофотографии (рис. 1б) видно, что на ТМ сформировался равномерный слой. Средний диаметр полученных наночастиц, составил 40 ± 5 нм. Таким образом, кверцетин оказался подходящим восстановителем и стабилизатором НЧС.

Список литературы

[1] Ramírez-Rosas S. L. et al. //Nanomaterials. – 2022. – Т. 12. – №. 19. – С. 3545.

**СЕКЦИЯ 7. КОНКУРС УЧЕБНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ
ШКОЛЬНИКОВ**

**Вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в тканях
некоторых растений и грибов**

Амбаров Ю.С.¹, Мосягин П.В.²

¹*Специализированный научный центр Нижегородского государственного
университета им. Н.И. Лобачевского, Балахна, Россия*

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

E-mail: ambarov02012017@gmail.com

Тяжелые металлы являются распространенными и высокотоксичными загрязнителями, содержание которых необходимо контролировать в окружающей среде на уровне низких концентраций.

В литературе приводится большой массив данных по определению тяжелых металлов в тканях растений и грибов, однако слабо освещен вопрос о закономерностях аккумуляции данных токсикантов в различных тканях растений и грибов, в том числе в зависимости от природы растения. В данной работе исследовано содержание свинца, цинка, кадмия, висмута методом инверсионной вольтамперометрии с вращающимся дисковым электродом в азотнокислом растворе золы, полученной при сжигании различных частей березы повислой и боровика.

Были установлены закономерности аккумуляции исследуемых тяжелых металлов в различных тканях исследуемого материала растений и грибов, проведена оценка загрязненности данными токсикантами для территорий шести районов Нижнего Новгорода. Полученные сведения о накопленном содержании тяжелых металлов могут являться интегральным показателем загрязненности данными поллютантами и, таким образом, имеют важное значение для оценки экологического состояния окружающей среды.

Влияние размера цикла и соотношения цис-транс двойных связей на устойчивость циклического рутений-карбенового комплекса, образующегося в результате взаимодействия катализатора Граббса 1-го поколения и полибутадиена

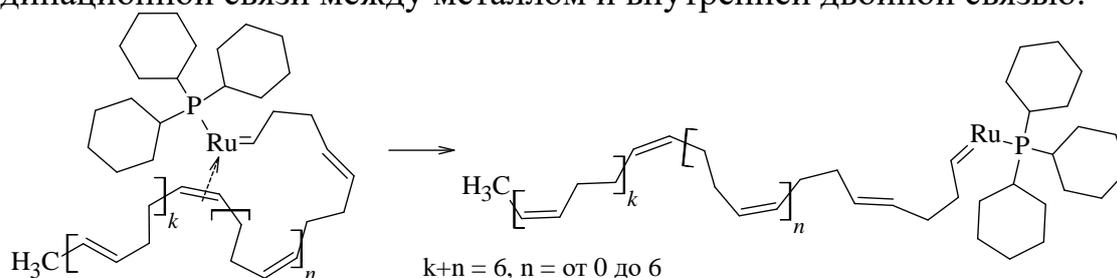
Буланов К.С.¹, Малых В.В.¹, Муратов Д.В.², Топчий М.А.³, Моронцев А.А.³,
Большиков Б.Д.³, Грингольц М.Л.³

¹Школа № 1502 «Энергия», Москва, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

³Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия
E-mail: morontsev@ips.ac.ru

Ранее нами была изучена реакция межцепного кросс-метатезиса (МКМ) между полинорборненом и полибутадиеном (ПБД) под действием Ru-карбеновых катализаторов Граббса с целью синтеза новых сополимеров норборнена и бутадиена (БД), которые невозможно получить из мономеров из-за неактивности БД в реакции метатезиса [1]. Было обнаружено, что катализатор, в первую очередь, взаимодействует с ПБД с образованием внутримолекулярных циклических и линейных Ru-ПБД карбеновых комплексов, распад которых приводит к низкомолекулярным олигомерам БД. Мы предположили, что строение образующихся олигомеров БД должно зависеть от устойчивости Ru-ПБД комплекса. Поэтому целью данной работы является исследование устойчивости циклического Ru-ПБД комплекса, образующегося из катализатора Граббса 1-го поколения и ПБД, в зависимости от размера цикла, а также *цис-* / *транс-* изомерии двойных связей в лиганде, образованном из фрагмента ПБД. Устойчивость комплексов оценивали по изодезмической реакции разрыва координационной связи между металлом и внутренней двойной связью:



Спектроскопией ЯМР (¹H-¹H NOESY) подтверждено образование хелатированного Ru-ПБД комплекса. Проведены конформационный поиск начальных структур; расчеты энергий циклического и линейного комплексов осуществляли с помощью DFT функционалом M06L и базисом LANL2DZ. Показано, что наиболее устойчивыми являются комплексы с 4 и 5 бутадиеновыми звеньями в цикле.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Список литературы

[1] Gringolts M.L., Denisova Yu.I., Finkelshtein Eu.Sh, Kudryavtsev Ya.V. // Beilstein J. Org. Chem. 2019. V. 15. P. 218-235.

Область стеклообразования системы $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$

Волкова Ю.А., Тихонова Е.Л.

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

E-mail: volkov.giulio@yandex.ru

Теллуритные стекла являются востребованным материалом современной химической технологии благодаря комплексу физико-химических свойств, к которым относятся широкая область прозрачности, высокие значения показателя преломления, термическая и химическая устойчивость, механическая прочность, устойчивость к кристаллизации и потенциально низкие оптические потери. Стеклообразное состояние индивидуального диоксида теллура неустойчиво, стеклование осуществляется в бинарных, тройных и более сложных системах. Одним из новых стеклообразователей теллуритных стекол является гексаметафосфат натрия. Основное применение он находит в процессах водоподготовки, как эмульгатор, ингибитор коррозии и стабилизатор пищевых продуктов, при этом его способность к стеклообразованию востребована мало.

Наиболее подробно изучено стеклообразование в бинарной системе $\text{TeO}_2 - \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$. Определены границы стеклования, изучены термические и оптические характеристики синтезированных стекол, выявлены потенциальные области возможного практического применения их свойств.

Целью нашей работы было изучение возможности стеклообразования в тройной системе $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$. Стекла синтезировали расплавным методом, в качестве исходных веществ использовали диоксид теллура квалификации осч 7 – 4 по ТУ 6-09-4833-80, оксид вольфрама (VI) квалификации «чистый» по ТУ 6-09-17-250-88 и гексаметафосфат натрия квалификации «чистый». Параметры синтеза – температура от 850°C до 1080°C, время – 20 минут, параметры отжига – температура 250°C, время – 3 часа. Всего синтезировано более 30 образцов стекол разных составов.

Наличие стеклообразного состояния подтверждали методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-600 (Shimadzu), а также методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием DSK 204 F1 Phoenix (Netzsch Geratebau). Идентификацию кристаллических фаз проводили рентгенофазовым анализом с использованием базы данных Phasap X. По результатам экспериментов была построена фазовая диаграмма тройной системы $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, идентифицированы кристаллические фазы в составах с содержанием WO_3 более 76 % мол. Из преимуществ предлагаемой стеклообразующей системы следует отметить возможность введения оксидов ряда редкоземельных элементов, что открывает перспективы ее использования в качестве матрицы для генерации лазерного излучения в диапазоне длин волн 2 мкм, востребованного при изготовлении медицинских лазеров.

Микроэкстракционное концентрирование ионов некоторых металлов из воды

Долгов В.Д.¹, Мосягин П.В.²

¹Научное объединение «Индивидуальное обучение наукам (ИОН)», Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: vdolgov597@gmail.com

Жидкофазная микроэкстракция является высокоэффективным методом концентрирования, широко применяющимся при определении различных токсикантов в водных объектах. Сочетание микроэкстракционного концентрирования и такого высокочувствительного метода анализа, как газовая хроматография позволяет проводить определение аналитов на уровне следовых количеств. Однако подобное сочетание используется только при определении органических токсикантов, в то время как необходимость контроля содержания в воде тяжелых металлов по-прежнему остается важной эколого-аналитической задачей. Используемые на сегодняшний день при определении тяжелых металлов методы электрохимического и спектрального анализа, как правило, трудно сочетаются с жидкофазной микроэкстракцией. Для решения этой проблемы предложено использовать при проведении микроэкстракции в качестве экстрагента комплексобразователь ацетилацетон, образующий термоустойчивые комплексы со многими металлами.

Получены ацетилацетонаты хрома (III) и алюминия, проведено их хромато-масс-спектрометрическое и газохроматографическое определение с пламенно-ионизационным детектированием. Идентификация проводилась по масс-спектрам и временам удерживания. Разделение компонентов пробы проводилось на капиллярной колонке с полидиметилсилоксановой неподвижной фазой.

Концентрирование ионов металлов проводилось с помощью капельной жидкофазной микроэкстракции. Сочетание микроэкстракционного концентрирования и газохроматографического анализа позволило значительно снизить предел обнаружения аналитов по сравнению с традиционно применяемыми методами определения тяжелых металлов в воде.

Фотоинициированный синтез 2-((4-бромфенил)амино)-N,N-диэтил-3H-азепин-3-карбоксамид

Дидиченко Ю.А.¹, Гиричева М.А.²

¹МБОУ Лицей №3, Саров, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: dji0605@mail.ru

Гетероциклические соединения (гетероциклы) - органические соединения, содержащие циклы, в состав которых входят атомы как минимум двух различных элементов. По мере увеличения размера кольца диапазон соединений, которые могут быть получены путем изменения количества, типа и расположения гетероатомов, чрезвычайно увеличивается. Тем не менее, химия гетероциклических соединений с семичленными или более крупными кольцами гораздо менее развита, чем у пяти- и шестичленных кольцевых гетероциклов, хотя эти соединения обычно стабильны и некоторые из них нашли практическое применение [1]. Таким образом, целью работы стал синтез и выделение 2-((4-бромфенил)амино)-N,N-диэтил-3H-азепин-3-карбоксамид. 3H-азепины могут быть синтезированы фотоинициированной реакцией арилазидов с аминами [2]. В данном исследовании был проведён фотолиз 2-азидо-N, N-диэтилбензамида с 4-броманилином в диоксане. В результате получен 2-((4-бромфенил)амино)-N,N-диэтил-3H-азепин-3-карбоксамид (вязкая оранжевая жидкость) с выходом 30%. Полученное вещество выделено колоночной хроматографией на силикагеле с использованием в качестве элюента смеси петролейного эфира с этилацетатом в соотношении 10:1.

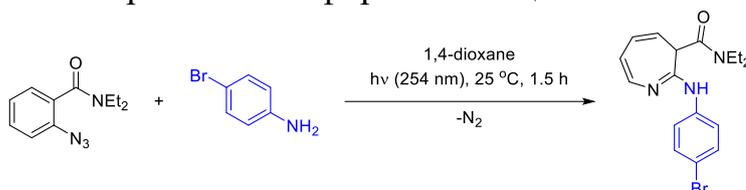


Рис. 1. Схема получения 2-((4-бромфенил)амино)-N,N-диэтил-3H-азепин-3-карбоксамид.

Строение полученного вещества подтверждено методом ЯМР-спектроскопии. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО) δ 10.00 (s, 1H), 7.52 (d, J = 8.8 Гц, 2H), 7.41 (d, J = 8.9 Гц, 2H), 7.15 (d, J = 8.1 Гц, 1H), 6.45 (dd, J = 8.2, 6.0 Гц, 1H), 6.01 – 5.90 (m, 1H), 5.23 (t, J = 7.0 Гц, 1H), 3.51 (s, 1H), 3.39 – 3.27 (m, 12H), 3.17 (ddd, J = 30.1, 14.7, 7.1 Гц, 2H), 1.12 (t, J = 7.4 Гц, 3H), 1.04 (t, J = 7.1 Гц, 3H). ¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО) δ 139.26, 131.34, 127.49, 120.41, 115.54, 114.24, 113.90, 111.52, 41.65, 39.52, 14.00, 12.73.

Список литературы

- [1] Trybulski, E. J., Benjamin, L., Vitone, S., Walser, A., Fryer, R. I. J. Med. Chem. 1983, 26(3), 367–372.
 [2] Doering, W. V. E., Odum, R. A. Tetrahedron Lett. 1966, 22(1), 81-93.

Структурные особенности и гидrolитическая устойчивость $K_2Eu_2Ti_3O_{10}$

Жижина У.Я., Крашенинникова О.В.

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

E-mail: zhizhina.uliana@yandex.ru

Одним из перспективных направлений в энергетике является аккумуляция солнечной энергии посредством химических ячеек различного типа, например, фотокаталитического разложения воды. Данное направление является многообещающим по причине неисчерпаемости солнечного излучения и экологической чистоты водородного топлива.

На данный момент лишь немногие полупроводниковые материалы для таких ячеек демонстрируют достаточную эффективность в силу величин их запрещённой зоны. В связи с этим необходимы материалы с меньшим размером запрещённой зоны, высокой химической стабильностью и низкой стоимостью. Таким образом, интерес представляют титанаты, которые часто характеризуются низкой подвижностью зарядов и, следовательно, их рекомбинацией. Но недавние исследования показали, что рекомбинация зарядов может быть существенно снижена в некоторых слоистых соединениях, где разрешено только плоскостное движение зарядов. Такими соединениями являются представители семейства Руддлсдена-Поппера. Общую формулу можно записать в виде $A_{m+1}B_mX_{3m+1}$ или $AX(A'BX_3)$, где A , A' – катионы щелочных, щелочноземельных или редкоземельных элементов, B – катионы переходного металла, формирующие анионные октаэдры (m – количество октаэдрических слоев).

С помощью высокотемпературных твердофазных реакций получена фаза состава $K_2Eu_2Ti_3O_{10}$ ($m = 3$). Реакционную смесь в необходимом стехиометрическом соотношении помещали в фарфоровый тигель, для получения однородной смеси навески реагентов тщательно перетирали в агатовой ступке в течение 10 минут, затем отжигали первоначально при 600°C в течение 4 часов, а затем проводили синтез в интервале температур $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ в течение 24 часов.

Установлено, что данное соединение имеют тетрагональную сингонию и кристаллизуются в пространственной группе $I4/mmm$. Было обнаружено, что с течением времени происходит изменение дифракционной картины данного соединения. Согласно литературным данным, некоторые слоистые титанаты способны гидролизиться на воздухе. В связи с этим нами была изучена гидrolитическая устойчивость полученного соединения. Предложен механизм дегидратации.

Использование фотополимеризации в процессе изготовления индивидуальных ушных вкладышей для слуховых аппаратов

Лисенков А.М.¹, Колесникова Л.В.²

¹*Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение «Лицей № 40»,
Нижний Новгород, Россия*

²*Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: lisenkov-am@yandex.ru*

Процессы полимеризации в настоящее время являются неотъемлемой частью высокотехнологичных производств, а получаемая продукция высоко востребована в различных областях техники и науки, в медицине и в быту. Некоторые изделия крайне затруднительно или невозможно создать без применения полимеров, например, индивидуальные ушные вкладыши.

Целью настоящей работы было создание индивидуального ушного вкладыша с применением фотополимеризации и технологии SLA или стереолитографии [1]. Для изготовления ушных вкладышей была применена технология SLA, принадлежащая к семейству аддитивных технологий фотополимеризации в ванне, реализованная в SLA-принтере [2].

Начальным этапом изготовления ушного вкладыша являлось снятие слепка с уха человека для формирования модели путем заливания в ухо слепочной массы. Далее слепок помещался в сканирующее устройство, которое создает точную 3D-модель слепка. По окончании моделирования и настройки макет был отправлен на принтер для печати. Полученный образец был очищен изопропиловым спиртом для удаления с его поверхности оставшегося незатвердевшим пластика.

Распечатанный объект из функционального пластика затем подвергали дополнительной обработке в ультрафиолетовой камере для завершения процесса полимеризации и стабилизации механических свойств. Напечатанные по технологии SLA детали легко поддаются дальнейшей обработке, в том числе механической, их можно также зашкурить, покрасить или задекорировать в сборных конструкциях.

В результате проделанной работы были получены три изделия: два корпуса для слуховых аппаратов и один ушной вкладыш, готовые к применению.

Список литературы

- [1] Jacobs, Paul F. // Society of Manufacturing Engineers. 1992. 434 p.
[2] Bartolo P.J. // Springer Science & Business Media. 2011. 340 p.

Фотоиницированный синтез 2-амино-3Н-феноксазин-3-она и исследование его химических свойств

Лукоянова Е.А.¹, Гиричева М.А.²

¹Научное объединение «Индивидуальное обучение наукам (ИОН)», ИПФ РАН, Нижний Новгород, Россия

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

E-mail: lukojanov.a.l.e@gmail.com

Соединения феноксазинового ряда встречаются в различных биологических системах, включая пигменты и антибиотики. Например, Актиномицин D представляет собой антибиотик, образованный феноксазиносинтетазой - ферментом из видов *Streptomyces* [1].

На данный момент соединения феноксазинового ряда синтезируются с помощью ферментативного катализа. Данный метод дорог и сложен в исполнении. Интерес представляет проведение более доступного фотоиницируемого синтеза соединений данного ряда. Таким образом, целью данной работы стала разработка методики синтеза и исследование химических свойств 2-амино-3Н-феноксазин-3-она.

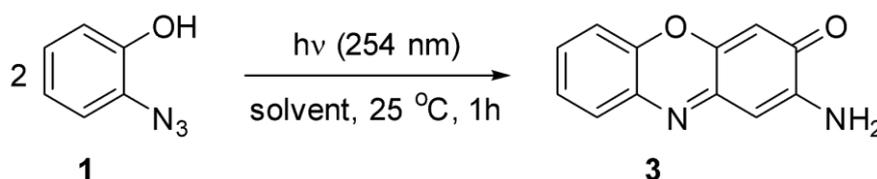


Рис. 1. Синтез 2-амино-3Н-феноксазин-3-она из 2-азидофенола

В работе предлагается фотоиницируемый синтез 2-амино-3Н-феноксазин-3-она из 2-азидофенола (рис.1). В результате проведения синтеза целевого соединения в различных растворителях (табл.1) установлено, что максимальный выход соединения (99%) достигается при его фотоиницируемом синтезе из 2-азидофенола (1 мг/мл) в смеси этанол-вода (2:1) и времени облучения 1 час (254 нм). Структура выделенного соединения подтверждена методом ЯМР и УФ-спектроскопии.

Таблица 1. Влияние растворителей на выход 2-амино-3Н-феноксазин-3-она

Растворители	Выход, %
1,4-Диоксан	59
Тetraгидрофуран	67
Ацетонитрил	83
Этанол	85
Этанол-вода (2:1)	99

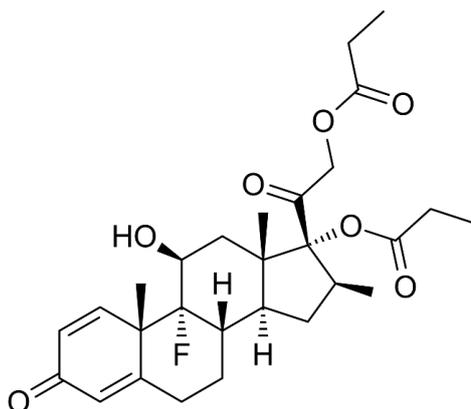
Список литературы

[1] Smith A. W. et al. // *Biochemistry*. 2006. Т. 45. №. 14. Р. 4378-4387.

Термодинамические свойства бетаметазона дипропионата

Носова М.В.¹, Сармини Ю.А.²¹ Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение
«Лицей № 40», Нижний Новгород, Россия² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, РоссияE-mail: MarriaNsv@yandex.ru

Глюкокортикостероиды – это группа стероидных гормонов, которые регулируют клеточный метаболизм и иммунный ответ организма, обладают мощным противовоспалительным действием и широко используются для лечения аутоиммунных заболеваний, а также расстройств сердечно-сосудистой и нервной систем. В настоящее время в клинической практике используют как природные глюкокортикостероиды – кортизон и гидрокортизон, так и их синтетические аналоги. Одним из синтетических глюкокортикоидов, применяемых для системного и местного применения, является бетаметазон. В клинической практике применяется несколько производных бетаметазона: валерат, дипропионат, динатрия фосфат.

Рис. 1. Структурная формула бетаметазона дипропионата $C_{28}H_{37}FO_7$

В настоящей работе изучена температурная зависимость теплоемкости бетаметазона дипропионата в интервале 6–520 К методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии и высокоточной дифференциальной сканирующей калориметрии. В изученном температурном интервале выявлен фазовый переход бетаметазона дипропионата – плавление; рассчитаны его термодинамические характеристики.

Полученные экспериментальные данные были использованы для расчета стандартных термодинамических функций [$C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$] для области от $T \rightarrow 0$ до 480 К для двух физических состояний: кристалла и жидкости. Осуществлен сравнительный анализ термодинамических характеристик бетаметазона дипропионата с литературными данными.

Поверхностное покрытие для бумаги на основе природных полисахаридов

Карцева М.А.¹, Качалова Е.А.²

¹*Специализированный Учебный Научный Центр при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,
Балахна, Россия*

²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: Kartseva051106@yandex.ru*

Бумага является одним из самых универсальных материалов при использовании в промышленности и быту. Стремительное развитие отрасли создаёт спрос на натуральные материалы высокого качества, в связи с этим требуется повысить прочностные свойства бумаги для повышения её ценности. Поверхностное покрытие считается одним из оптимальных методов усовершенствования свойств бумаги, придания ей новых функциональных возможностей, а также избавления от дефектов и загрязнений.

Целью проекта является получение поверхностного покрытия на основе природных полисахаридов для улучшения прочностных свойств бумаги.

Объектом исследования послужили три вида бумаги: обычная белая А4, неотбеленная А4, белая бумага А4 с текстовой печатью.

Методика проекта:

1. Анализ прочностных характеристик трёх видов бумаги без обработки.
2. Синтез поверхностного покрытия.
3. Обработка бумаги.
4. Анализ прочностных характеристик после обработки.

В ходе эксперимента покрывались 3 вида бумаги 2% и 4% растворами привитого сополимера крахмалл:акриламида для улучшения прочностных характеристик бумаги. Испытания на разрывной машине показали, что обработанные образцы, по сравнению с бумажными образцами без покрытия, выдерживали большое напряжение.

**Исследование возможности микрокристаллоскопии для решения задач
качественного анализа**

Соколова-Куликова М.А., Мосягин П.В.

Специализированный научный учебный центр ННГУ им. Н.И.

Лобачевского, Балахна, Нижегородская область

E-mail: rozaldina.kulikova@yandex.ru

Тенденция развития человечества подталкивает к миниатюризации и приведению всевозможных процессов к минимальной емкости для экономии ресурсов. Микрокристаллоскопия представляет собой главным образом качественный анализ малых количеств веществ и небольших по размерам объектов (различные растворы, химические вещества, металлы, смеси, минералы, мельчайшие частицы пыли, содержимое растительных и животных клеток). Также данный анализ применяется, когда исследование нужно провести в короткие сроки и нужен точечный анализ. Применение специфических реакций делает микрокристаллоскопию очень удобным методом анализа в судебно-медицинской практике, в металлургии, в медицинских и экологических исследованиях и прочих. Однако не существует качественных фотографий возможных полученных кристаллических осадков, их точного размера и цвета.

В данной работе проведено исследование возможности обнаружения ионов Na^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} с помощью метода микрокристаллоскопии. В результате были изучены формы и цвет кристаллов, образующихся при проведении микрокристаллоскопической реакции; установлены пределы обнаружения аналитов, а также сделаны микрофотографии получившихся образцов и были систематизированы данные. Результаты исследования могут быть использованы для усовершенствования и расширения возможного применения методик микрокристаллоскопического анализа.

**Цифровая колориметрия с применением смартфона
в контроле качества воды различного типа**

Тарасов Г.А.¹, Сироткин Р.Г.²

¹МБОУ «Школа № 51», Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: gleb0543@mail.ru

В химическом анализе для обнаружения веществ часто пользуются реакциями, сопровождающимися изменением цвета. По интенсивности окраски исследуемого объекта можно оценить содержание определяемого компонента. Такой метод носит название колориметрия или цветометрия. Аналитическим сигналом (измеряемой величиной) здесь являются координаты цвета (RGB). С появлением и развитием смартфонов с цифровыми камерами представляется возможным создание компактных устройств для быстрых измерений в полевых условиях.

Авторами разработано портативное тест-устройство для колориметрического анализа с применением смартфона Redmi 9A (ОС Android) с разрешением матрицы основной камеры 13 Мп в качестве регистратора сигнала. Обработка изображений проводилась с помощью приложения Color Grab v. 3.9.2. Устройство апробировано при анализе воды различного происхождения на содержание железа роданидным методом (табл. 1).

Таблица 1. Результаты измерений

Образец	Суммарное содержание железа, мг/л
Бутилированная вода	
Эссенуки № 4	<0.02
Donat	<0.02
Rudolfuv Pramen	13.4 ± 0.2
Промышленная сточная вода	
СИБУР-Кстово, образец № 1	<0.02
СИБУР-Кстово, образец № 2	<0.02
Вода из контрольных скважин полигонов ТБО	
Городецкий р-н	9.6 ± 0.1
Балахнинский р-н	(13.1 ± 0.2) · 10 ⁻¹

В зависимости от типа воды пробы подвергались предварительной подготовке – ультразвуковая дегазация (для бутилированной воды) либо двукратная фильтрация. При построении градуировочной зависимости в качестве наиболее чувствительного сигнала была выбрана доля синего цвета в сумме координат всех цветов (B/R+G+B). Предел обнаружения в пересчете на суммарное содержание железа составил 0.02 мг/л (3s-критерий).

Синтез и исследование лантаноидсодержащих слоистых перовскитов

Томашова П.Д., Крашенинникова О.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: tomashova.07@mail.ru

Соединения с общей формулой $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ известны под названием фаз Диона-Якобсона (где A и A' – это атомы щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных элементов, в качестве B обычно выступают переходные элементы, n – количество октаэдрических слоёв). В структуре данных соединений слои октаэдров разделены катионами щелочных элементов, занимающих позицию A' . Октаэдры могут быть образованы элементами 5 или 4 группы. Значение n определяется количеством перовскитных слоев и может принимать значения от 2 до 7. Представители данного семейства обладают рядом особенностей, среди которых можно выделить отдельно следует выделить способность к ионному обмену и фотокаталитическую активность, в связи с этим изучение данных соединений является актуальной задачей.

Фазы состава $RbPrNb_2O_7$ и $RbNdNb_2O_7$ были получены высокотемпературным твердофазным методом синтеза. Реакционную смесь в необходимом стехиометрическом соотношении помещали в тигель и проводили синтез в интервале при температуре 1373 К в течение 48 часов. Затем методом ионообменных реакций были получены протонированные формы данных соединений $HPrNb_2O_7$ и $HNdNb_2O_7$. Полноту протекания ионообменных реакций контролировали методом рентгенофлуоресцентного метода анализа. Результаты элементного состава полученных соединений показали практически полное отсутствие следов рублидия в образцах. Это также подтверждает, что замещение элементов в межслоином пространстве структуры произошло полностью. Методом аналитического индицирования были оценены параметры элементарных ячеек образцов. Установлено, что формирование перовскитоподобных слоев зависит от вида межслоевых ионов. При образовании протонированной формы не происходит смещения слоев октаэдров. Этот факт, по-видимому, связан с водородными связями, между двумя октаэдрами, обращенными друг к другу в межслоевом пространстве. Происходит повышение симметрии элементарной ячейки. Вероятно, в межслоином пространстве структуры протонированной формы находятся ионы гидроксония. Результаты ИК-спектроскопического исследования подтверждают эту гипотезу, о чем свидетельствуют полосы валентных и деформационных колебаний в областях 3600 и 1500 см^{-1} соответственно. Для всех полученных образцов была определена изучена фотокаталитическая активность разложения красителя метиленового синего, который использовался в качестве модели органического загрязнителя.

Плёночные материалы на основе природных полисахаридов с добавлением пластифицирующего агента цитрата глицерина

Шкилёва В.Д.¹, Качалова Е.А.²

¹*Специализированный Учебный Научный Центр при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».*

Балахна, Россия

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

E-mail: viktoria.shkilyova@yandex.ru

В современном мире остро стоит проблема накопления пластиковых отходов. В основном для упаковки используется полиэтилен, так как производство более экологичных материалов – например материалов на основе целлюлозы – очень энерго и ресурсозатратный процесс. В настоящее время существует альтернатива – материалы на основе других природных полимеров, но их прочностные характеристики не отвечают современным стандартам.

Целью работы является синтез пленочных материалов на основе природных полисахаридов с использованием пластификатора цитрата глицерина, получение их прочностных характеристик.

Задачи исследования:

1. Модифицировать природные полимеры хитозан и крахмал.
2. Синтезировать пленочные образцы.
3. Получить физико-механические характеристики.
4. Скорректировать состав для получения высоких прочностных характеристик.
5. Проанализировать зависимость состава от свойств.

При изменении концентрации пластификатора цитрата глицерина от 1 до 10% удалось улучшить прочностные характеристики пленок из природных полисахаридов. Оптимальные прочностные характеристики при 5% пластификатора – прочность на разрыв 12,6 МПа и удлинение 4,25%.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

A	Mehdieva N.A. 589
Abdullayeva L.A. 491	Melnikova N.B. 590
Abdyusheva Y.R. 448	Mezentsev I.A. 446
Agayev U.I. 589	N
Agayeva Z.R. 491	Nabiyeva M.F. 491
Akhmedova G.N. 491	Nazarova A.A. 15
Al-azzawi H.S. 590	Novikov F.N. 448
Azimova G.R. 352	Novikov I.S. 446
B	O
Babirova G.K. 589	Orlov A.O. 591
Bashirov I.I. 446	P
Belikov A.A. 13	Padnya P.L. 12
C	Panova E.V. 14
Chaliy V.A. 446	Panova M.V. 448
Chistyakov E.M. 591, 592, 593, 594	Petrova V.V. 449
Сальникова Н.В. 565	Podryabinkin E.V. 446
G	Polynski M.V. 449
Garifullin K.Z. 446	R
Gerasimov I.S. 448	Rusina P.V. 448
Gulamirov A.M. 262	S
Guliyeva J.E. 262	Safin D.A. 14
H	Salimov R.G. 446
Humbatova S.F. 262	Semenova A.Y. 594
K	Shapeev A.V. 446
Ketkov S.Yu. 13	Solovov Y.V. 449
Klikushin A.S. 446	Stoikov I.I. 12, 15
Konstantinova A.O. 591	Stroganov O.V. 448
Korokin V.Zh. 590	Sultanaev V.R. 15
Krivoshchapov N.V. 447	T
Kunafina A.F. 12	Tamboura B. 592, 593
L	Tapdiqov Sh.Z. 262
Lisov A.A. 448	Toikka A.M. 492
Lopatin M.A. 13	Y
Losev T.V. 446, 448	Yakimova L.S. 12, 15
Lukoyanov A.N. 13	Yudaev P.A. 591, 594
M	Z
Maksimova E.V. 592, 593	Zaletskaya E. 448
Malyshev V.I. 446	Zolotovskiy K.A. 492
Mammadova S.M. 262	A
Markin G.V. 13	Абакумов М.А. 238
Medvedev M.G. 446, 447, 448	

Абарбанель Н.В.	514	Антропова Т.В.	656
Абашеева К.Д.	16	Ануфриев С.А.	34
Абдулаева И.А.	186	Анфимова И.Н.	456, 657
Абдуллаев О.Х.	263	Анциферова А.В.	704
Абдильянов А.Р.	172	Апраксин Р.В.	495
Абдурахманова С.С.	201	Апратина К.В.	272, 282, 292, 315
Абзалов Д.И.	595	Аргунов Е.В.	705
Абзианидзе В.В.	39	Ардабьевская С.Н.	266, 268, 270, 271
Абиева Ф.А.	596	Аристархова Д.В.	159
Абрамов А.В.	438	Аристова В.А.	271
Абрамов А.Н.	668	Арсеньев М.В.	221, 494
Абронина П.И.	174, 478	Артеев И.С.	24
Авдин В.В.	537	Артемов А.Н.	68, 230
Авхадиева А.И.	134	Артюшин А.С.	355
Агаева М.У.	17	Архипова Д.П.	638
Агамирова А.С.	597	Архипова Н.Ю.	601
Агеева Т.А.	313, 531	Асилова Н.Ю.	116
Агеенков А.Д.	293	Аскеров Р.К.	245
Агрба А.И.	113	Аслоповский В.Р.	450
Адамчик М.А.	146	Аснин Л.Д.	560
Адкина А.А.	81	Астахов Н.В.	356
Айхан Н.Ф.	493	Атаманова А.А.	267
Акбашева А.М.	353	Афанасьева А.А.	654
Акишкина Ю.А.	18	Афанасьева А.В.	25
Аксенов С.М.	102	Афертьева А.Р.	451
Аксенов С.М.	359, 390, 650	Афинеевский А.В.	552, 565, 570
Акулинина А.А.	354, 651	Ахмадуллина Д.Р.	496
Акшенцев Д.Ю.	278	Ахмедов А.А.	26, 181
Алахмад А.	19	Ахмедов О.Р.	602
Алейник Д.Я.	360	Ахмедов Э.И.	548, 549
Александрова А.Б.	598	Ахмедова Н.Ф.	603, 659, 660, 661
Алексеева А.А.	264	Ахтукова М.В.	481
Алексеев А.Л.	240		
Аликина Ю.А.	670	Б	
Алышев С.В.	668	Бабаев Э.М.	493
Альбрехт Я.Н.	599	Бабаева Б.А.	603
Аль-Карави А.М.	19	Бабаева Т.А.	548, 549
Альмухаметов А.З.	85	Бабер П.О.	27
Амбаров Ю.С.	709	Бабылунгэ В.Б.	357
Анаников В.П.	204	Бабынин Э.В.	665
Ананичева С.А.	455	Баёв Е.И.	604
Анашкина А.А.	85, 642	Бажанова З.В.	469
Андреев Е.В.	520, 707	Байгильдин В.А.	299
Андреев И.А.	139	Байдаченко В.Е.	179
Андреев М.В.	18	Байков С.В.	191
Андропова А.А.	600	Байчурун Р.И.	184
Анисимов А.А.	192, 286, 584	Баканов К.К.	268
Анисимова Н.Д.	494	Бакиров А.В.	266, 268
Анисимова С.В.	303	Бакирова Р.Б.	631
Анистратов Н.А.	20	Балабанов С.С.	378, 404
Аннадурдыева С.	21	Балахонов Р.Ю.	161
Анохин Е.В.	265	Балахонцев И.С.	497
Антонова А.С.	22, 52, 59, 149	Балычева В.А.	232
Антонова Ю.А.	23	Банару А.М.	102, 526
Антропов С.М.	223		

Барабанов В.П.	314	Богданова Е.В.	34
Баракова Н.В.	609	Богомолова Е.В.	679
Бараненко Д.А.	402	Бойтемиров О.Э.	201
Баранникова К.А.	28	Бойцов Д.Е.	501
Баранов Е.В.	494	Болвинова Д.А.	35
Баранов О.В.	630	Болдин М.С.	412
Баранова К.С.	269	Болматенков Д.Н.	502, 550, 555
Барилюк Д.В.	605	Болотин Д.С.	203, 219
Баринов Д.С.	29	Болотько А.Е.	36
Баринов С.М.	630	Болтков Е.Д.	37
Барков А.Ю.	134	Большиков Б.Д.	710
Барыкин А.В.	358	Бонарцев А.П.	343
Бастраков М.А.	103, 129	Бондаренко Е.П.	394
Батвинова А.А.	606, 682	Борисенко Н.И.	634, 690
Батов И.В.	403	Борисенко С.Н.	634
Бахарев П.Н.	607	Борисов И.С.	503
Бахвалова Е.С.	498	Борисов М.М.	609
Бахтиярова Ю.В.	170	Борисова Ю.Г.	610
Башкалова Е.И.	30, 240	Борисовская Е.П.	38
Бедняков В.А.	319	Бородин М.О.	39
Бежин В.К.	541	Бородкин Г.С.	479
Безлепкина К.А.	268, 270, 271	Боронин Е.Н.	40, 60, 329
Белецан О.Б.	452, 467	Бортневская Ю.С.	41, 93
Белецкая И.П.	73, 175	Боченкова А.В.	450, 452, 467, 471
Беликов Ю.А.	499	Бочканов Ф.Ю.	705
Беликова И.И.	271	Бочкарев Л.Н.	27
Белов А.А.	608	Боярский В.П.	191
Белов Д.В.	566, 681	Брагина Н.А.	41, 93, 155
Белов К.В.	366, 500, 571, 581, 586	Брегадзе В.И.	80
Белов С.В.	403, 410	Брель В.К.	500
Белова С.А.	32	Брук Л.Г.	419
Белоусов А.С.	671	Бубёнов С.С.	414
Белоусов Ю.А.	37	Бубнова А.С.	42
Белый А.Ю.	214	Бубнова Р.С.	526
Белых Д.В.	178, 197, 244, 250	Буглаков А.И.	532
Бельцева А.В.	504	Будехин Р.А.	211, 235
Беляев С.Н.	566, 681	Будкина В.А.	504
Беляев Э.Л.	200	Будников А.С.	43, 251
Бердоносков П.С.	356	Бузанов Г.А.	31, 109, 400, 413, 419
Бермешев М.В.	316, 336	Бузин А.И.	265, 268
Бесчастнова Т.Н.	183	Бузоверов М.Е.	44
Беттельс Е.К.	31	Буйко О.В.	383
Биличенко Ю.В.	285, 342	Буланов Е.Н.	284, 360
Билияченко А.Н.	24, 78, 97	Буланов К.С.	710
Бирин К.П.	8, 186, 258, 465	Булатов А.В.	392, 397
Бирюков К.О.	32	Булькина Е.Ю.	477
Бирюков М.В.	98	Булькина Е.Ю.	45
Бирюкова Т.Ю.	453	Буравлев И.Ю.	608
Бичан Н.Г.	166	Буркин Г.М.	21
Блохина П.М.	254	Бурлаков В.В.	18
Бобрынина Е.А.	272	Бурмистрова Н.А.	673
Богачев М.А.	33	Бушуев В.А.	46
Богдан В.И.	544	Бычкова А.Н.	47
Богдан Т.В.	544		
Богданов И.А.	692		

В

Вавилова А.С.	274, 281
Вавина А.В.	204
Ваганова Л.Б.	289
Вагапов Р.К.	615, 621, 649, 689, 695
Вадехина В.В.	238
Важенин Б.В.	48
Вайтиева Ю.А.	359
Вакуленко С.И.	49, 212
Валеев А.Б.	50
Валиев Р.Р.	454
Валиулина Л.И.	454
Вараксина Е.А.	36
Варламова Д.А.	51
Васильев А.В.	439
Васильев А.П.	611
Васильев К.А.	22, 52, 59, 149
Васильева А.А.	54, 360
Васильева Т.В.	53
Васильченко Д.С.	55
Вахитов В.Р.	56
Вахрушев А.С.	668
Вашурин А.С.	28, 47, 114, 224, 393
Вашурн А.С.	202
Вдовина О.Ю.	273, 277
Ведерникова Н.В.	274
Вельмузов А.П.	558
Вердиев Н.Н.	538, 547
Вердиева З.Н.	538, 547
Веремейчик Я.В.	64, 507
Верещагин А.Н.	50
Вершинина Ю.С.	361
Веселова И.А.	361
Виль В.А.	235
Виницкий Л.А.	362
Виноградов В.Ю.	363
Виноградов Н.А.	688
Виноградова А.Н.	612
Виноградова Е.Е.	57
Виноградова Л.А.	652
Винокуров А.А.	414
Винокуров В.А.	482
Власенко Н.Е.	680
Власкина Е.Р.	275
Власкина Ю.С.	151
Власов А.М.	276
Власова А.О.	276, 297, 337, 346
Власова К.Ю.	317
Водянкина О.В.	687
Возняк А.И.	316
Воинов В.А.	610
Волков А.Ю.	495
Волков М.А.	87, 408
Волков С.Н.	526, 650

Волкова А.В.	564, 656
Волкова О.С.	44
Волкова Ю.А.	228, 246, 711
Вологдянкина А.Ю.	58
Вологжанина А.В.	257
Володина Н.Ю.	505
Волошин А.Э.	640, 646, 663
Волчек В.В.	364
Волчков Н.С.	22, 52, 59, 149
Волчкова Е.В.	419
Волчо К.П.	437
Волынкин С.С.	420
Воробьев И.И.	40, 60
Воробьева А.А.	44
Воробьева Д.В.	42, 66
Ворожцова Ю.С.	613
Воронин А.И.	694
Воронина Ю.К.	96
Воротынцев А.В.	514, 600
Вотинцева С.А.	61
Вошкин А.А.	511
Вшивцев М.А.	365, 416, 422, 423
Вяльба Ф.Ю.	155

Г

Габдулхаев М.Н.	567
Гавриленко Г.А.	614, 647
Гаврилов И.Н.	62
Гаврилова А.Н.	38
Гаврилова Е.Л.	156
Газиева Г.А.	57
Газимзянов Р.И.	506
Гайзуллин А.Д.	615
Галанин Н.Е.	169
Галеева А.И.	64, 507
Галеева Ю.Е.	688
Галимуллин Р.Р.	273, 277
Галкина И.В.	170
Галяметдинов Ю.Г.	64, 264, 461, 507, 513, 524
Гамиров Р.Р.	26
Гамов Г.А.	354, 366, 381, 489, 651
Ганов А.С.	367
Гапеев К.В.	616
Гаранина В.А.	508
Гармонов С.Ю.	392
Гасаненко А.А.	239
Гатина Э.Н.	368
Гахраманов Т.О.	617
Гедмина А.В.	353
Гейдорф М.Ю.	44
Герасименко А.В.	86
Герасимова Е.А.	63
Герасимова Э.В.	455
Герман К.Э.	408

Гилин Д.А.....	618	Гудкова Е.Г.....	509
Гильмутдинов Б.Р.....	704	Гуляева О.С.....	301
Гиричева М.А.....	713, 716	Гуляк Е.Л.....	130
Гирсова М.А.....	456	Гуменюк В.М.....	622
Глазко И.Л.....	632	Гурбанов М.Э.....	372
Глазунова Т.Ю.....	37, 44	Гуреев М.А.....	98
Глебова И.Б.....	74	Гуренкова А.А.....	373
Глинов К.А.....	64, 507	Гусак М.Ю.....	70
Гниппа Е.Ю.....	369	Гусев А.В.....	374
Гоголева Н.В.....	46	Гусева Е.М.....	517
Гоце К.....	228	Гусева Е.Н.....	71
Голанцов Н.Е.....	49, 212	Гущин А.В.....	56, 239
Голикова Е.В.....	564	Гущина К.С.....	281, 341
Голованов А.А.....	48, 92, 607	Гырдымова Ю.В.....	189
Головин А.В.....	98		
Головина Г.Ф.....	456	Д	
Голубев А.А.....	269	Давыдова Г.А.....	109
Голубчиков Д.О.....	619, 676	Давыдова П.В.....	623
Гомзяк В.И.....	278	Даминов А.С.....	441
Гончаренко В.Е.....	37, 44	Данилов Ю.А.....	645
Гончаров К.В.....	597	Данилова Е.А.....	248
Горбачук В.В.....	567	Данилушкина Е.Г.....	377
Гордунов Г.А.....	65	Данилюк Д.И.....	282
Городов В.В.....	318	Дарьин Д.В.....	146
Горшкова О.А.....	246	Дауренбек М.А.....	624
Горячева Е.А.....	370	Дворецкий А.....	72
Горячева И.Ю.....	370, 428	Девнозашвили Д.Н.....	73
Горячева О.А.....	370	Дейнеко Д.В.....	650
Гостев А.И.....	288, 299, 310	Демаков А.М.....	625
Грабовский С.А.....	92	Демаков П.А.....	16, 54, 229
Граждан К.В.....	527	Демидов В.Н.....	74, 241, 679
Гребенев В.В.....	574	Демидов Д.Н.....	375
Гребенева Т.А.....	342	Демина А.И.....	75
Гребенкина А.А.....	620	Демьянцева Е.Ю.....	304
Гречников А.А.....	430	Денат Ф.....	228
Грибанов П.С.....	66	Денисова А.А.....	376
Грибанова А.К.....	621	Денисова А.О.....	417
Грибова Е.Д.....	576	Денисова Е.С.....	75
Гривин В.П.....	499	Деревеньков И.А.....	546, 556
Григорьев Д.В.....	279, 280, 691	Джонс М.М.....	287
Григорьев М.Е.....	534	Джумаев Ш.Ш.....	610
Григорьев М.С.....	87, 408, 413	Диаалдаин Х.М.....	19
Григорьева А.О.....	339	Диалло А.....	114
Гриднева А.А.....	371	Дидиченко Ю.А.....	713
Грин М.А.....	75, 83, 116, 160, 196, 218, 220	Дмитриев В.С.....	479
Грингольц М.Л.....	710	Дмитриев Д.Н.....	102, 510
Гришин А.В.....	68	Дмитриенко Е.В.....	330
Гришин Д.Ф.....	283, 289, 348, 698	Добровольский А.А.....	626
Гришин И.Д.....	287, 301	Догель А.Я.....	76
Гришин М.Д.....	67, 71	Додонов В.А.....	136, 162
Гришина Н.Ю.....	68, 230	Долганов А.В.....	429
Гроза Н.В.....	147	Долганов Е.Д.....	283
Громько А.А.....	69	Долгов В.Д.....	712
Губанова Т.В.....	369	Долженко В.Д.....	206
Гудкин А.В.....	280		

Домашкина П.Д.	627
Домнин А.В.	472
Доренский Н.Ю.	684
Дорогунцева В.А.	670
Доронин М.М.	77, 101
Дорофеев С.Г.	414
Доценко В.В.	141
Дрозд Д.Д.	428
Дрозд К.В.	501
Дроздов Ф.В. ...	192, 268, 270, 271, 326, 335, 584, 693, 697
Друзина А.А.	80
Дубенский А.С.	377
Дубинина К.Д.	78
Дубовцев А.Ю.	79, 133
Дубок А.С.	457
Дударова Н.В.	80
Дудкин С.В.	32
Думина, И.С.	284
Дюкина Л.Р.	264
Дядищев И.В.	291
Дятлов В.А.	294, 295, 328, 347

Е

Евдокимов А.Н.	321
Евдокимов П.В.	619
Евстропов Т.О.	378, 404
Егорихина М.Н.	360
Егоров А.А.	630
Егоров Д.М.	63, 81, 148, 210
Егоров М.П.	142, 194, 232
Егорова А.В.	81, 148
Егорова В.В.	629
Егорова Е.М.	411
Егошина А.А.	379
Емашева А.А.	700
Емельянов В.В.	518, 553, 563
Емельянова Н.С.	476
Емельянычева Е.А.	675
Епифанцева В.Э.	210
Еременко И.Л.	46, 96
Ерёменко И.Л.	36
Еремин А.В.	310
Еремина А.И.	628
Еремченко А.Е.	511
Ерзунов Д.А.	202, 224
Ермакова Л.Э.	564, 656
Ершова М.Д.	328
Есева Е.А.	535
Есипович А.Л.	107, 152, 179
Ефименко Д.А.	82, 145
Ефимова В.И.	196, 220
Ефремов А.А.	599

Ж

Жамалова Д.Н.	380
Жамбеева И.М.	83
Жаналиева С.А.	222
Жарков М.Н.	104, 163
Жданова Е.И.	264
Жданова К.А.	41, 93, 155
Жеглова Н.В.	119
Железнова Т.Ю.	374
Жиганшина Э.Р.	536
Жигарев В.А.	336
Жигулева А.В.	301
Жижина У.Я.	714
Жихрева А.В.	84
Жмаева Е.В.	436
Жмурова А.В.	512
Жмыхов В.Ю.	444
Жонузоков А.Ж.	263
Жукова Н.А.	183
Жуковец А.А.	85
Жулдузбаева Ж.Н.	562
Журавская О.Н.	333

З

Завалишин М.Н.	366, 381, 489
Заварзин И.В.	122, 228, 246, 463
Заводянский М.А.	86
Заворотько А.Э.	513
Завьялова Л.С.	134
Загидуллин А.А.	143
Загидуллин К.А.	87
Заикина Л.А.	88
Зайцев А.К.	89, 225
Зайцев В.П.	21, 252
Зайцев С.Д.	272, 276, 297, 337, 339, 346
Зайцева Ю.М.	20
Закария Х.А.	90
Замятин О.А.	391, 409
Запевалов Д.Н.	615, 649, 695
Запевалова М.В.	91, 236
Зарганаев А.З.	285
Зарубин Д.М.	514
Затынацкий Е.А.	92
Захаров А.В.	161
Захаров Д.И.	638
Захаров Н.С.	41, 93
Захарова Е.А.	94
Захарова Е.М.	273
Заходяева Ю.А.	511
Зверева М.В.	512
Зверева О.В.	96
Зверева Ю.В.	95
Здоровейщев Д.А.	645
Зеленцов Д.О.	629

Зеленцов С.В.	455
Зими́на А.Е.	515
Зими́на А.М.	118
Зими́на Д.М.	382
Зинин А.И.	157
Зинина Ю.Г.	638
Зиядуллаев О.Э.	201
Злобин С.Ю.	152
Зобкова Ю.О.	630
Зозуля А.С.	255
Золотарева Н.В.	67
Зорина-Тихонова Е.Н.	96
Зубин Е.М.	116
Зубков Ф.И.	22, 52, 59, 149
Зубкова Д.Н.	458
Зубова В.Ю.	286
Зуева А.Ю.	97
Зуева Е.И.	287
Зыбалов М.Д.	98
Зыкова А.И.	383
Зюзина Т.В.	459

И

Ибрагимова А.Р.	516
Ибрагимова В.Р.	384
Ивакин В.А.	99
Иванков Д.М.	179
Иванов А.С.	100
Иванов А.А.	125
Иванов А.Г.	120
Иванов В.Р.	631
Иванов Е.М.	213
Иванов Р.А.	85, 98
Иванов С.А.	102, 359
Иванов Ю.А.	101
Иванова А.А.	632
Иванова А.С.	517
Иванова В.В.	103
Иванова Е.А.	104, 163
Иванова Ю.Ф.	518, 563
Иванцов А.И.	105
Иванькина М.А.	106, 132
Иванюкова В.Н.	460
Игнатов С.К.	559
Игошева В.С.	385
Игошина В.И.	107
Изварина Д.Н.	633
Иззатли С.Б.	549
Иловайский А.И.	43
Ильин М.В.	203
Ильин С.О.	316, 336
Иоаниди С.А.	596
Иони Ю.В.	384
Ионов Д.С.	234

Ипполитова А.В.	634, 690
Исаева В.А.	522
Исаева В.И.	561
Исакова Ю.Е.	85
Исламов Д.Н.	477
Исмагилов Р.Р.	108
Исмайлова С.Б.	659
Испирян А.З.	403
Истомин В.А.	577
Исупова И.А.	10
Исхаков А.Ф.	461
Исхакова Э.И.	635
Италмасов А.Р.	519
Ищенко А.В.	62

К

Кабанова В.С.	636
Кабарухин В.К.	520
Каберник Н.С.	109
Каблов В.Ф.	300
Кадашев С.Е.	110
Каёткин В.Е.	386
Казакова О.А.	374
Казаковцев С.А.	360
Казаренко Ю.С.	288
Казарян К.Ю.	47
Казин П.Е.	439
Калашникова В.М.	111
Калинина А.А.	289
Калинина Д.А.	290
Калинина К.А.	247
Калинина О.Ю.	637
Калинкин А.М.	363
Калмыкова Е.Н.	658
Калужская Е.Н.	291
Камынин А.А.	672
Канашин А.С.	579
Кантерман А.С.	112
Кантюкова К.К.	218
Капелько И.М.	435
Капитанова О.О.	361
Капланский М.В.	462
Капустин Р.В.	113
Караваяв И.А.	400, 413, 419
Каракаш А.И.	646
Каракулов В.А.	387
Карасев М.О.	451, 458, 459, 460, 484
Карасева А.А.	114
Карасёва А.А.	28
Карасева И.Н.	459
Каргаполова И.Ю.	62
Каримбаева Ж.Е.	624
Карлов С.С.	94, 158
Карнакова С.О.	115

Карпеченко Н.Ю.....	41	Колесник И.В.	361
Карпова А.С.	388	Колесникова Л.В.	715
Карцева М.А.	718	Колесов С.В.	273
Касаткина М.А.	85, 98	Колодезников Э.С.	608
Каскевич К.И.	349	Колос А.В.	128
Катаев В.С.	521	Колтышев М.Е.	405
Католикова А.С.	522	Коляденков А.Р.	641
Катраева И.В.	612	Колядина С.А.	129
Качалова Е.А.	662, 718, 722	Колякина Е.В.	58, 290, 348, 698
Качанова А.А.	389	Комарова А.Д.	27
Качермина А.К.	116	Комарова О.А.	130
Кашина А.В.	349	Комиссарова Г.М.	200
Келасьева Е.В.	638	Комлев В.С.	424, 426, 630
Келбышева Е.С.	168	Коморников В.А.	574, 663
Керимли Ф.Ш.	549	Комшина М.Е.	389
Кернер А.А.	38	Кондратюк И.М.	538, 547
Киба А.В.	639	Конкина К.А.	642
Киенская К.И.	545	Кононевич Ю.Н.	234
Кинжалов М.А.	70	Кононов Л.О.	157, 174, 478
Кирдина К.А.	117	Кононов Н.Н.	414
Киреев В.Е.	102, 390	Конопацкий А.С.	605
Кирилин Н.С.	160	Константинова А.С.	131
Кирпичникова В.Н.	118	Константинова М.А.	524
Кирьянова Ю.Д.	684	Консурова С.А.	293
Киселёв А.Н.	231, 247	Конюхова А.С.	476, 525
Киселев Е.В.	475	Копотилова А.Е.	106, 132
Киселева Д.В.	385	Копцева Т.С.	124
Кискин М.А.	46	Копылова Ю.О.	526
Кишалова М.В.	119	Кордюкова А.П.	294
Климов В.В.	325	Корнев А.Н.	67, 71
Климова Н.В.	120	Корнейко Ю.И.	623
Климонов А.И.	121, 240	Коробков С.М.	465
Клиньшова К.А.	376, 432	Королев В.А.	623
Клокова К.С.	268, 270, 271	Королев В.Л.	463
Клямер Д.Д.	523	Королев С.В.	265
Клячко Н.Л.	317	Королева Т.В.	572
Князев А.В.	19, 375, 416, 423, 475, 480	Коростелева Д.А.	294
Князев В.В.	122	Короткова А.В.	643
Князева Н.А.	327	Корсаков М.К.	131
Кобзева С.А.	123	Коршун В.А.	130
Кобякова М.Е.	463	Косенко Н.Ф.	355
Коваленко Я.О.	124	Космычѐв А.С.	644
Ковыгин Ю.А.	253	Кособуко Е.М.	241
Ковылин Р.С.	296, 344	Костандян Е.С.	295
Кожевникова А.В.	511	Костров С.А.	268, 318
Козленко А.С.	464, 479	Костюченко А.В.	672
Козлова К.С.	125	Косьянов Д.Ю.	378
Козлова Н.Н.	640	Котельникова А.А.	296
Козушкин А.Д.	292	Котикова П.Ф.	133
Койфман О.И.	233	Котьяков А.А.	630
Кокоренко А.А.	470	Кофанов Е.Р.	208
Колбаев С.Н.	228	Кочетков В.Г.	300
Колдаева М.В.	640	Кочнев И.А.	134
Колеватов Д.С.	126	Кошелев И.В.	135
Колегова Т.А.	127	Кошель Г.Н.	604

Кравец К.Ю.	430	Куликова В.В.	85
Кравченко А.С.	645	Куликова Л.Н.	205, 243, 256
Крайнева О.Д.	527	Кулишов А.А.	533, 646
Крайнов И.О.	528	Кулова Т.Л.	677
Крамаренко Е.Ю.	268, 318	Куприянова В.Л.	673
Крапивницкая Т.О.	455	Куранов Д.Ю.	620
Краснов М.В.	391, 409	Куранова Н.Н.	522
Краснова В.В.	297	Курасова Н.В.	321
Краснова И.Ю.	266	Курашов Я.В.	392
Краснопёров А.И.	529	Курбанова Г.А.	140
Красных Е.Л.	503, 553, 579, 585, 628	Курбатова В.Д.	433
Крачковская А.В.	154	Курганова Е.А.	213, 604, 636
Крашенинникова О.В. ...	358, 398, 425, 427, 714, 721	Куриленко Л.Н.	456, 657
Кретов Е.А.	421	Куропатов В.А.	110
Кржижановская М.Г.	526	Курочкина Е.В.	614, 647
Кривецкий В.В.	620, 674	Курскова А.О.	141
Кривоколыско С.Г.	141, 182	Курьяков В.Н.	509, 545
Криворотов Д.В.	39	Кусков А.Н.	302
Кривощепов А.Ф.	302	Кутын А.М.	558
Криуличев И.П.	298	Куцевалова У.А.	468
Кротякова Е.И.	466, 583	Кучеряев К.А.	648
Крупин А.С.	64, 513	Кучкаев А.М.	100
Крупнин А.Е.	268	Кушнерев К.С.	275
Крыгина Д.М.	299	Кханин Д.А.	268
Крылов И.Б.	43, 144, 150, 251		
Крылов Ф.Д.	584	Л	
Крылова И.В.	142, 194, 232	Лабуцкая Л.Д.	142
Крымская Т.П.	394, 435	Лазовский Д.А.	486
Крювченкова М.С.	315	Лакомкина А.Р.	143
Крюкова Д.А.	300	Лаптев А.М.	649, 695
Крюченкова А.А.	136	Лапшин Д.А.	144
Ксенофонтова К.В.	38	Ларин А.А.	216
Куанчу Нжеуджи Н.И.	376	Ларин Д.Е.	532
Кубасов А.С.	31, 400, 413, 419	Ларионов А.В.	651
Кудрявцев Т.А.	463	Ларионов Р.А.	543
Кудряцева М.С.	573	Ластовка А.В.	437
Кудряшов М.А.	365, 416, 422, 423	Лахтин В.Г.	82, 145
Кудряшова Е.С.	137, 260	Лебедев В.Н.	650
Кузнецов П.М.	278	Лебедев Г.Д.	651
Кузнецов Ю.В.	122	Лебедев М.А.	231
Кузнецова А.В.	187	Лебедев М.Д.	393
Кузнецова Т.А.	414	Лебедева И.П.	704
Кузнецова Ю.А.	301	Лебединская К.С.	394, 435
Кузовлев А.С.	98	Лебедь Ю.Б.	190
Кузовлев Н.А.	530	Леванова С.В.	518
Кузьменко П.М.	569	Левашова Е.Ю.	146
Кузьмина Н.С.	138, 233	Левин Г.Э.	652
Куковьякина Е.В.	302	Левина А.Е.	21
Кулакова А.М.	474	Левина И.С.	122
Кулёв В.А.	531, 568	Левицкая Д.Д.	205
Кулешов А.В.	139	Левичева Е.А.	305
Кулиев Р.Г.	467	Леднев И.Р.	311, 345
Куликов А.В.	476	Лексина У.М.	395
Куликова А.С.	303	Лепулина Ю.Н.	396

Матвеева В.Г.	534	Морозова Е.А.	85
Матвеева Д.С.	663	Моронцев А.А.	316, 336, 710
Матис М.Е.	313	Мосалева С.П.	167
Махаматханова А.Л.	45	Москалев К.Д.	168
Махмудова Н.И.	542	Мосягин П.В.	362, 709, 712, 719
Мачальская Е.С.	394	Мочалов Л.А.	365, 416, 422, 423
Машляковский Л.Н.	288	Мошкина Т.Н.	106, 132
Медведев Д.Ю.	160	Мрачковская Д.А.	509, 545
Медведев Н.Н.	488	Музафаров А.М.	192, 234, 266, 268, 270, 286, 318, 326, 335, 584, 693, 697
Медведев Н.С.	433	Мукушева Г.К.	222
Медведева А.С.	313	Мулашкина Т.И.	474
Мезенцев-Черкес И.В.	471	Мулина О.М.	77, 88, 101
Мекеда И.С.	161	Мулюкин М.А.	402
Мелик-Нубаров Н.С.	340, 350	Мурадова А.Г.	572
Мелихова Е.В.	371	Мурадова Л.С.	538, 547
Мелькумов М.А.	668	Муратов Д.В.	710
Мельников П.В.	485	Мурашкина А.В.	175
Мельникова В.А.	162	Мурашова Н.М.	506, 582
Мельникова Н.Б.	700	Мусаева П.А.	538
Мендгазиев Р.И.	577	Мусазаде К.Ш.	493
Меркулов В.Г.	104, 163	Мусин А.И.	610
Метальникова Н.М.	191	Муштаков А.Г.	20
Метелица А.В.	464	Мыльникова А.Ю.	74
Мигулин Д.А.	271	Мысина Ю.С.	403
Милевский Н.А.	511	Мякин С.В.	657
Миленин С.А.	266, 268, 270, 271, 318	Мякишев А.Ю.	475, 480
Милордов Д.В.	664		
Миндубаев А.З.	665	Н	
Минеева И.В.	65, 76, 164	Набасов А.А.	169
Минзанова С.Т.	665	Нагриманов Р.Н.	516, 519
Миняйло Е.О.	286	Назаренко Д.И.	654
Миргазиева Э.Р.	543	Наземутдинова В.Р.	316, 336
Миргалеев Г.М.	314	Назмутдинов М.Д.	412, 415
Мирзалиева С.Э.	603, 660, 661	Наливайко К.А.	405, 644
Миронов Н.А.	664	Намазалили С.Н.	548
Мирочник А.Г.	69	Наумова А.В.	404
Мисюля Д.И.	164	Наумова А.Д.	317
Митина Д.С.	165	Наумова А.О.	485
Митрофанов А.Ю.	73, 175	Нафикова А.В.	170
Митькевич В.А.	85	Нгуен Хю Тунг.	582
Михайлов А.А.	626	Нелюбина Ю.В.	128
Михайлов И.Е.	472	Немиров Д.М.	636
Михалкина О.Г.	649, 689	Немыгина Е.М.	666
Михеева Э.Р.	612	Непочатый Г.Д.	171
Мишагина А.Ю.	432	Нестеренко И.С.	403, 410
Мишанин И.И.	544	Нестерова А.И.	238
Можаева В.А.	473	Нечаев И.И.	278
Можаров Я.М.	401	Нечаева Е.А.	152
Мозгова В.А.	166	Нечкин М.А.	405
Молодцов П.А.	530, 546, 556	Низамов И.И.	550
Молчанов Е.Е.	38, 254	Никитин Г.А.	381
Монин Ф.К.	43	Никитин К.А.	552, 565, 570
Монина А.П.	315	Никитин К.С.	551
Морозов И.В.	44		
Морозов Р.С.	537		

Никитина В.В.	172
Николаев Ю.А.	306
Николаева А.Д.	667
Николаева Д.В.	173
Николаевич Г.В.	406
Николич Э.	407
Никольский Я.В.	553
Никошвили Л.Ж.	498, 534
Нипрук О.В.	376, 432
Новиков А.П.	87, 408
Новиков Д.С.	174
Новикова В.О.	476
Новикова М.В.	554
Новикова О.В.	399
Новикова С.А.	576
Новицкий А.П.	694
Новопольцева О.М.	300
Ноев А.Н.	218
Носенко Т.Н.	613
Носов З.К.	391, 409
Носова М.В.	717
Носова Э.В.	106, 132
Нотфуллин А.А.	502, 555
Нуждин И.В.	175
Нурисламова Р.Р.	477
Нурмаганбетова М.С.	222
Нурманова А.Р.	196
Нючев А.В.	40, 60, 138, 233, 259, 329

О

Овсянников А.Д.	278
Один И.С.	92
Одинцова Е.Г.	35
Ожогин И.В.	464, 479
Окина Е.В.	357, 429
Окина О.И.	442
Окладников И.В.	176
Оконешникова А.В.	611
Олейник Д.И.	668
Оленич Е.А.	318
Олиференко Г.Л.	621, 695
Ольбрых А.П.	177
Орехов Д.В.	319
Орлова Н.А.	62
Осадчая Т.Ю.	552, 678
Осинова Е.С.	410
Осипов С.Н.	42, 66
Осипова А.М.	178
Османов В.К.	245
Осокин В.С.	546, 556
Островерхов П.В.	75, 160, 238
Остросаблин А.Н.	320
Отвагин В.Ф.	60, 137, 138, 233, 259, 260
Отопкова К.В.	179

Ошанина И.В.	562
--------------	-----

П

Павельев С.А.	72, 123, 249
Павленков А.Б.	677
Павлова А.А.	557
Павлова М.А.	468
Павловская М.В.	283, 298
Панарин Е.Ф.	333
Панина М.В.	180, 217
Панина Ю.В.	181
Панова И.Г.	306
Панова М.В.	478
Панченко П.А.	468
Папынов Е.К.	608
Паращенко Н.М.	309, 312, 669
Парих К.А.	670
Пархачева А.А.	671
Паршина Ю.П.	27
Пастухова Ж.Ю.	419
Патрушев Д.О.	558
Пахолка Н.А.	182
Пашанова А.В.	167
Пелипко В.В.	184
Перевалова Д.С.	183
Перекалин Д.С.	128
Перельгина К.Д.	559
Перлович Г.Л.	501
Пермин Д.А.	412, 444, 686
Пермякова Е.С.	625
Першина М.В.	560
Песков Н.Ю.	455
Пестов С.М.	529, 653
Петракова Н.В.	630
Петрова Ю.А.	321
Петрова Ю.Ю.	629
Петухов А.Н.	514, 573
Печникова Н.Л.	531
Пиденко П.С.	673
Пилипенко И.А.	184
Пименов О.А.	354
Пимерзин А.А.	688
Пирожков П.А.	257
Пискунов А.В.	126
Письменский А.В.	200
Платонов Д.Н.	214
Платонова Е.О.	322
Плехович А.Д.	453, 558
Плехович С.Д.	453
Плешаков К.Д.	411
Плотникова Е.А.	75
Поваляев П.В.	629
Погодина Е.И.	522
Погорилый В.А.	75, 196, 220

Подплутова Е.А.	185
Поздняков И.П.	499
Поздова Т.С.	412
Покидова О.В.	399, 476
Поливановская Д.А.	186, 258
Половинкин А.А.	672
Поломодов С.И.	107
Полубояринов П.А.	187
Полухин М.С.	413
Полуштайцев Ю.В.	528
Полянский К.Б.	22, 52, 59
Помбейро А.	78
Понеделькина И.Ю.	418
Пономарева Д.А.	332
Пономарева П.Ф.	322
Попеленский В.М.	414
Попков С.В.	30, 121, 159, 240
Поплавский А.В.	561
Попов А.С.	510
Попова Е.А.	171, 195
Попова Н.Р.	370
Порываев А.С.	599
Постников В.А.	533, 646
Постникова О.Н.	444
Потапов С.А.	415
Потапова Е.С.	188
Потороченко А.Н.	189
Похоренко А.С.	190
Почивалов А.	392
Почивалов А.С.	397
Преснухина С.И.	191
Пресняков К.Ю.	673
Прилепо Д.Е.	192
Приходченко П.В.	626
Приходько И.В.	505
Продаевич В.В.	323
Прозоров Д.А.	552, 570
Прозоров Д.В.	565
Прокопов Н.И.	332
Прокопова Н.В.	155
Пронин А.С.	193
Проскурина В.Е.	264
Протопопов А.В.	606, 614, 647, 682, 703
Прохоров И.О.	365, 416, 422, 423
Прохоров С.А.	562
Прохорова В.Р.	423
Прошутинская В.Ю.	194
Пугачев А.Д.	464, 479
Пузырьков А.А.	195
Путляев В.И.	619, 676
Пучкова Ю.А.	324
Пушкин Д.В.	451, 458, 459, 460, 484

Р

Радионова Е.Н.	503
Раеси Г.Р.	256
Разумов Е.А.	596
Раскильдина Г.З.	610
Рассолов А.В.	641
Расторгуева М.И.	386
Растрингин Д.Р.	417
Ратманова Н.К.	139
Рахимова Л.Ю.	418
Рахманбердиев Г.	263
Реброва А.А.	220
Ревенков А.Р.	325
Ревтович С.В.	85
Редина Е.А.	601
Ретивов В.М.	31, 400, 413, 419
Реут Е.А.	332
Решетникова Е.В.	361
Ржаницына О.Ф.	678
Рогалева В.И.	188
Рогачев А.Д.	437
Родин Е.А.	475, 480
Родионов А.Н.	51
Родионова Е.В.	475, 480
Родригес Пинела Р.А.	419
Романенко А.Р.	196
Романенко Г.А.	278
Романов П.В.	436
Романов С.Р.	170
Романова К.А.	461
Романова Т.Е.	420
Романычева А.А.	131
Ростова Д.П.	481
Ростовский Н.В.	55
Ростовцева И.А.	464, 479
Ростокина Е.Е.	453
Рошин И.С.	354, 651
Руднева Е.Б.	640
Рудницкая О.В.	443
Рудь Е.С.	151
Рукк Н.С.	109
Румянцев Р.Н.	678
Румянцева М.Н.	626, 674
Румянцева Т.А.	169
Рунина К.И.	572
Рускол И.Ю.	334
Русяков А.А.	563
Рыжков А.И.	270, 326
Рыжкова Ю.Е.	111
Рыльченко Е.П.	197
Рындык М.П.	421
Рысина Ю.Д.	198
Рычихина Е.Д.	199
Рычков Д.А.	10, 457

Рычкова В.И.	327
Рябков Е.Д.	631

С

Савельев Д.А.	564
Саверина Е.А.	50
Савина А.И.	200
Савинкина Е.В.	31, 400, 413, 419
Савченков А.В.	257
Сагитова А.С.	674
Садовников К.С.	316
Садыхов Д.Ш.	675
Садыхов Г.Б.	597
Сазонова Е.В.	68, 230
Сазыкин И.С.	479
Сазыкина М.А.	479
Сайфутдинов А.А.	108
Саликов Р.Ф.	9, 89, 225
Саломатина Е.В.	284, 637, 662
Сальникова Д.И.	246
Сальникова Н.В.	570
Самаров А.А.	505, 569
Саматов С.Б.	201
Самойленко А.В.	461
Самофалов П.С.	676
Самсонов Д.А.	677
Санина Н.А.	399, 476, 525
Сапков И.В.	414
Сапожникова Н.В.	623
Сарвин И.А.	202
Сармини Ю.А.	515, 717
Сатаева А.Р.	328
Саутина Н.В.	524
Сафинская Я.В.	203
Сафронова С.С.	422
Сачкова А.А.	198
Светлакова М.М.	40, 329
Свинцицкая Н.И.	63
Свищевская Е.В.	91, 198
Свистунова И.В.	86
Седельникова А.Ю.	330
Седуш Н.Г.	265, 267, 324
Сейткалиева М.М.	204
Селиванова Н.М.	507
Селихов А.Н.	33, 135
Селютина А.Е.	205
Семенищев В.С.	372, 644
Семенов А.П.	577, 587
Семенычева Л.Л.	272, 323
Семерич П.А.	679
Семешкина Д.Д.	206
Семкин М.А.	517
Сенина М.О.	379, 598
Сергеева А.С.	331

Сергиенко И.А.	694
Серебров Е.И.	566, 681
Серегина Т.А.	85
Серегина Т.С.	294, 347
Серенко О.А.	266
Серова В.А.	153, 207
Серхачева Н.С.	332
Сефeryн М.А.	50
Сиваев И.Б.	34, 80
Сивцов Е.В.	279, 280, 288, 299, 310, 691
Сиднева В.В.	208
Сидоров А.А.	36
Сидоров Е.А.	576
Сийдра О.И.	406
Силантьева Е.В.	332
Симакина Е.С.	298
Симановский Я.О.	430
Симдянова А.В.	567
Сипягина Н.А.	680
Сиротин И.С.	308, 684
Сироткин Р.Г.	720
Ситдикова А.Р.	209
Ситко А.В.	333
Ситмуханова Э.А.	482
Скабицкий И.В.	105
Сказочкина В.А.	334
Скворцов И.А.	393, 486
Скобеев Д.А.	568
Скопцова Е.А.	483
Скрипченко С.Ю.	405
Скрылькова А.С.	210
Скундин А.М.	677
Слабко О.Ю.	140
Слаповская Е.А.	365, 416, 422, 423
Слигузова Д.Ю.	211
Сметанина К.Е.	412
Смирнов А.А.	569
Смирнов А.В.	277
Смирнов Д.В.	565, 570
Смирнов Е.А.	557
Смирнов Е.П.	565, 570
Смирнов И.В.	424, 426
Смирнов М.А.	179
Смирнов М.К.	200
Смирнов С.М.	425
Смирнова А.А.	678
Смирнова А.И.	568
Смирнова А.С.	49, 212
Смирнова К.А.	599
Смирнова Л.А.	272, 282, 284, 311, 315, 345, 637, 662
Смирнова Н.В.	228
Смирнова Н.Н.	575
Смирнова О.Н.	323
Смирнова П.В.	424, 426

Смит Р.А.	304
Смурова А.А.	213
Снетов В.Н.	679
Снытникова О.А.	499
Соболева Ю.А.	307
Соборнова В.В.	500, 571, 586
Соколов А.А.	502
Соколова А.Д.	214
Соколова-Куликова М.А.	719
Соколовский П.В.	561
Сокольская И.Б.	82, 145
Солдатов М.А.	269, 293
Сологубов С.С.	515, 554, 575, 580
Солодилов В.И.	322
Солодухин Д.А.	335
Соломонов Б.Н.	502
Солоненко А.П.	643, 699
Сольев П.Н.	85
Сорокин И.С.	427
Сорокин М.А.	283
Сорокина Н.И.	663
Сороколетова Н.А.	566, 681
Сосновский Е.С.	187
Сосунов Е.А.	180, 215
Спиридонова Е.В.	303
Старновская Е.С.	132
Старосотников А.М.	103, 129
Стахеев А.Ю.	641
Стеблецова И.А.	216
Степаков А.В.	195
Степанова Е.А.	573
Степанова У.А.	572
Степанянц В.Р.	336
Стогний М.Ю.	34
Стойков И.И.	26, 181
Стопорев А.С.	577, 587
Стороженко П.А.	82, 145
Сторожук И.П.	307
Строкин П.Д.	370, 428
Струкова Е.Н.	693
Стужин П.А.	486
Суворов Н.В.	75, 218
Суздаев К.Ф.	154
Сулейманов Е.В.	367, 380, 388, 671, 701
Сулимова О.В.	180, 217
Сундарева Ю.А.	284
Супоня С.А.	606, 682
Сутемьева Ж.А.	218
Суханов М.В.	389
Сухих А.С.	523
Сухов А.В.	100
Сухова Е.А.	266
Сухоруков А.Ю.	176
Сухошкина А.Ю.	337
Сучилина Е.М.	683

Сырбу С.А.	231, 247
Сыров Е.В.	358
Сыроешкин М.А.	142, 194, 232
Сысоева А.А.	219
Сысуева С.В.	410

Т

Таболин А.А.	23
Тайдаков И.В.	36
Таланов М.В.	431
Талипов Р.Ф.	108
Тандаре Т.Ф.	220
Танкова А.В.	357, 429
Тараканова А.Е.	221
Тарасов А.В.	685
Тарасов Г.А.	720
Тарасов И.В.	684
Татьяненко Л.В.	399
Твердохлебов Н.А.	134
Телегин С.В.	380, 388
Телегина Л.Н.	168
Темников М.Н.	286
Тер-Акопян М.Н.	539
Терентьев А.О.	43, 72, 77, 88, 101, 123, 144, 150, 211, 235, 249, 251
Терёшина Т.А.	443
Терскова А.П.	85
Тетерина А.Ю.	424, 426
Тимаков И.С.	574, 663
Тимакова С.И.	430
Тимиргалеев И.В.	338
Тимофеев Е.О.	686
Тимофеев К.Л.	687
Тимофеев О.В.	686
Тимофеев С.В.	94
Тимофеева М.Н.	539
Тимофеева Н.А.	404
Титеева М.И.	339
Титов А.А.	177
Титова С.М.	386, 405
Титовец Л.А.	484
Тихомирова Т.В.	47
Тихонов С.И.	83, 116, 185
Тихонова Е.Л.	711
Ткачев В.В.	479
Ткачук А.И.	575
Товстик Е.В.	61
Тойгамбекова Н.Н.	222
Тойкка М.А.	569
Токмачёва С.А.	223
Томашова П.Д.	721
Томилин О.Б.	475, 480, 483
Тонкова С.С.	224
Тонконог А.Д.	358

Топчий М.А.....	710
Тохтобин Е.Д.	225
Точилин Н.В.....	688
Третьякова Г.О.....	69
Трибе Е.А.	246
Трифонов А.А.....	33, 90, 135
Тришин Ю.Г.....	55
Тришина А.В.....	481
Трофимова О.Ю.....	126
Троценко Е.Г.....	431
Трошин О.Ю.....	382, 389
Трошкина Н.Н.....	576
Трубачева Л.В.....	338
Трубицын М.Г.....	226
Трунина В.М.....	227
Трушков И.В.....	139, 223
Тулегенов Т.Б.....	577
Тумаева О.Н.....	432
Тупикина Е.Ю.....	462
Тупиков А.С.....	309, 312, 331, 655, 669
Тухватшин В.С.....	108
Тюмкина Т.В.....	418, 477

У

Уваров Д.Ю.....	228, 246
Удалова Н.Н.....	666
Удортатина Е.В.....	578
Ульянова А.В.....	379
Умников А.А.....	668
Усольцев С.Д.....	487
Усольцева Н.В.....	551, 568
Успенская М.В.....	279, 280, 691
Устинова К.А.....	485
Устюжанин А.О.....	249
Уткин Ю.Н.....	473
Ушаков Д.А.....	229
Ушаков Н.В.....	578
Ушакова П.С.....	230

Ф

Фадеева А.Д.....	116
Фадеева Д.Н.....	231
Фадеева И.В.....	650
Фадейкина И.Н.....	520, 707
Федин М.В.....	599
Федоренко Е.В.....	69
Федоров А.Ю.....	40, 60, 91, 137, 138, 198, 209, 233, 236, 259, 260, 329
Федорова У.В.....	123
Федосеева С.А.....	232
Федотов Д.С.....	689
Федотов М.А.....	521
Федотова Е.А.....	138, 233
Федунов Р.Г.....	499

Федюшкин И.Л.....	136
Ферштат Л.Л.....	216
Фетисов Д.А.....	579
Филатова Н.В.....	355
Филиппов А.М.....	82, 145
Филиппов Д.В.....	28, 114
Филиппов М.В.....	234
Филиппов О.А.....	177
Филиппова А.Н.....	66
Филонова Е.А.....	517
Финаева О.А.....	633
Фирсин И.Д.....	227
Фирстов С.В.....	668
Фирстова Е.Г.....	668
Фокина А.И.....	639
Фоломеев А.Е.....	704
Фоменков Д.И.....	211, 235
Фомин Е.О.....	340, 350
Фомина Л.В.....	483
Фомичев В.В.....	400
Фонарёва И.П.....	91, 236
Франтов Д.И.....	76
Францина Е.В.....	629
Фролов А.С.....	213, 636
Фролов Н.А.....	50
Фролова А.О.....	433
Фукина Д.Г.....	284, 367, 388, 415, 701

Х

Хайбрахманова Э.А.....	418
Хамидуллин Г.Е.....	273
Хамина М.Е.....	53, 237
Харин С.В.....	98
Харламова Т.С.....	687
Хасханова И.М.....	238
Хачатрян Э.А.....	634
Хегай А.М.....	668
Хизриева С.С.....	634, 690
Хисамиев М.Б.....	555
Хлебодарова М.А.....	580
Хмелевский К.П.....	341
Ховайло В.В.....	694, 705
Ходева С.И.....	342
Ходкина А.С.....	485
Ходов И.А.....	366, 500, 571, 581, 586
Хоманец Е.В.....	279, 691
Хоссаин М.А.....	343
Хотина Д.А.....	239
Храменкова А.В.....	633
Храмова Д.В.....	344
Хренова М.Г.....	474
Хрусталева В.Н.....	24, 78, 443
Хрусталёв Р.А.....	685
Хусенов А.Ш.....	263

Ц

Цаплин Г.В. 30, 121, 159, 240
 Цатурян Э.Б. 264
 Цветкова И.Н. 241
 Церфас М.О. 122
 Цивадзе А.Ю. 186, 258, 465
 Цыганова Т.А. 657
 Цымбаренко Д.М. 206

Ч

Чамкина Е.С. 266
 Чапыгин Д.В. 345
 Чаркин Д.О. 102, 359, 390, 406
 Часова В.Н. 320
 Чаш-оол Н.Н. 434
 Чвалун С.Н. 265, 268, 324
 Чебанова Е.С. 692
 Чеботкова Д.В. 435
 Чекалов А.П. 63, 81, 210
 Челнокова И.А. 353
 Чепурнова С.Ю. 693
 Черенков Я.В. 436
 Черкаев Г.В. 270, 326
 Черкасова А.И. 85
 Черкасова П.В. 242
 Черникова Е.В. 332
 Черникова С.Л. 243
 Чернова А.П. 373
 Чернышева Е.А. 244
 Чернышов В.В. 85
 Чернышова Е.В. 694, 705
 Черякова Е.И. 582
 Чесноков С.А. 221, 296, 344
 Чеснокова А.В. 539
 Чижова Д.И. 396
 Чиканова Е.С. 496, 616, 643, 648
 Чикунова Е.И. 79, 133
 Чинарев А.А. 157
 Чипинский Е.В. 245
 Чистяков А.С. 36
 Чистяков Е.М. 334
 Чичаров А.А. 346
 Чичева Д.С. 628
 Чужайкин И.Д. 29
 Чуканова Е.А. 191
 Чукичева И.Ю. 127
 Чулкова Т.Г. 349
 Чумаков К.В. 649, 695
 Чумакова А.С. 275
 Чупахин Е.Г. 84, 255
 Чуракова А.А. 635, 696
 Чурсин А.Ю. 246
 Чусов Д.А. 32
 Чуфарин А.Е. 486

Ш

Шабалин Д.А. 115
 Шабельникова А.М. 437
 Шаблыкин Д.Н. 573
 Шагалов Е.В. 231, 247
 Шагиданова М.И. 697
 Шаденко И.П. 438
 Шайдарова Л.Г. 353
 Шанвар С. 698
 Шангин П.Г. 232
 Шаповалов С.С. 105
 Шарипова А.Г. 338
 Шарифуллин Т.З. 439
 Шарова А.Е. 248
 Шарьгин А.А. 249
 Шатило А.Г. 487
 Шашкова Е.К. 75
 Швайковская Е.Р. 636
 Шварев М.С. 440
 Швец М.Е. 466, 583
 Швецова-Шиловская Т.Н. 685
 Швитай А.М. 250
 Шевень Д.Г. 499
 Шевченко А.Е. 699
 Шевченко М.И. 43, 251
 Шеина О.Д. 441
 Шеленкова И.Е. 238
 Шелепова Е.А. 488
 Шелковников В.В. 62
 Шеломенцев И.В. 347
 Шелухо Е.Р. 252
 Шестакова А.И. 604
 Шестакова А.К. 82, 145
 Шестопалов М.А. 125
 Шетнев А.А. 131
 Шеферов И.А. 700
 Шеферова А.А. 700
 Шигапов И.В. 442
 Шилова Е.В. 701
 Шилова С.В. 314
 Ширинян В.З. 161
 Ширшин К.В. 303
 Ширшин К.К. 107
 Ширяев Н.А. 41, 93
 Шитов В.А. 706
 Шифрина З.Б. 266
 Сихалиев Х.С. 253
 Шичалин О.О. 608
 Шишков И.Ф. 469
 Шишлова А.А. 47
 Шишов А.В. 395
 Шкилёва В.Д. 722
 Шкинёв П.Д. 335, 584, 693, 697
 Шлыков М.А. 702

Шмелев М.А.....	36
Шмойлова Я.Ю.....	253
Шоипова Ф.Х.....	348
Шорина Е.А.....	585
Шотина В.А.....	380
Шремзер Е.С.....	258
Штанский Д.В.....	625, 648
Штепенко Д.Е.....	703
Шубина Е.С.....	177
Шуваева О.В.....	420
Шуватова В.Г.....	324
Шульгин А.М.....	278
Шульдяков Г.А.....	532
Шульпина А.Д.....	152
Шульпина Л.С.....	24
Шулятьева Т.И.....	145
Шумова О.А.....	127
Шумовская К.Ф.....	389
Шуракова А.О.....	240
Шурпик Д.Н.....	26, 181
Шустваль А.А.....	704
Шушкова А.С.....	254

Щ

Щеглов П.А.....	677
Щеголихина О.И.....	286, 584
Щегравина Е.С.....	91, 198, 209, 236
Щербак Э.В.....	443
Щербаков А.М.....	246
Щербакова Г.И.....	190
Щербакова Е.О.....	444
Щербакова К.А.....	705
Щербинин А.В.....	450
Щукина А.А.....	706

Э

Эварестов Р.А.....	472
--------------------	-----

Эвентова В.А.....	586
Элинсон М.Н.....	111

Ю

Юдашкин А.В.....	53, 237
Юдина В.Д.....	255
Юнин М.А.....	85, 98
Юрасик Г.А.....	533, 646
Юренков Д.И.....	707
Юрина Е.С.....	256
Юсупова М.В.....	257
Юхин Ю.М.....	441
Юхно В.А.....	526

Я

Яголович А.В.....	302
Ягофаров М.И.....	497, 502, 555
Якиманский А.А.....	349
Якиманский А.В.....	349
Якимов Н.П.....	340, 350
Яковлева А.Н.....	481
Якубов М.Р.....	664
Якуш Е.А.....	488
Якушев И.А.....	180, 217
Ямбулатов Д.С.....	46
Ямщикова Ю.Ф.....	503, 585
Янкович П.....	259
Яньшолле В.В.....	499
Япрынцев А.Д.....	622
Ярахмедов М.Б.....	587
Ярёменко И.А.....	235
Яркова Т.А.....	117
Ярославов А.А.....	306
Яруллин Д.Н.....	366, 489
Ярушина М.А.....	260
Яхваров Д.Г.....	100
Яшкин С.Н.....	510

**XXVII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ
(с международным участием)**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Нижний Новгород, 16-18 апреля 2024 г.

Печатается в авторской редакции

Ответственный за выпуск:

О.В. Крашенинникова

Оригинал-макет:

О.В. Крашенинникова, Е.В. Сыров

Издательство Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Подписано в печать 09.04.2024 г. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 86. Уч.-изд. л. 91,7. Заказ № 669. Тираж 100 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии ННГУ им. Н.И. Лобачевского.
603000, г. Нижний Новгород, ул. Б. Покровская, 37

