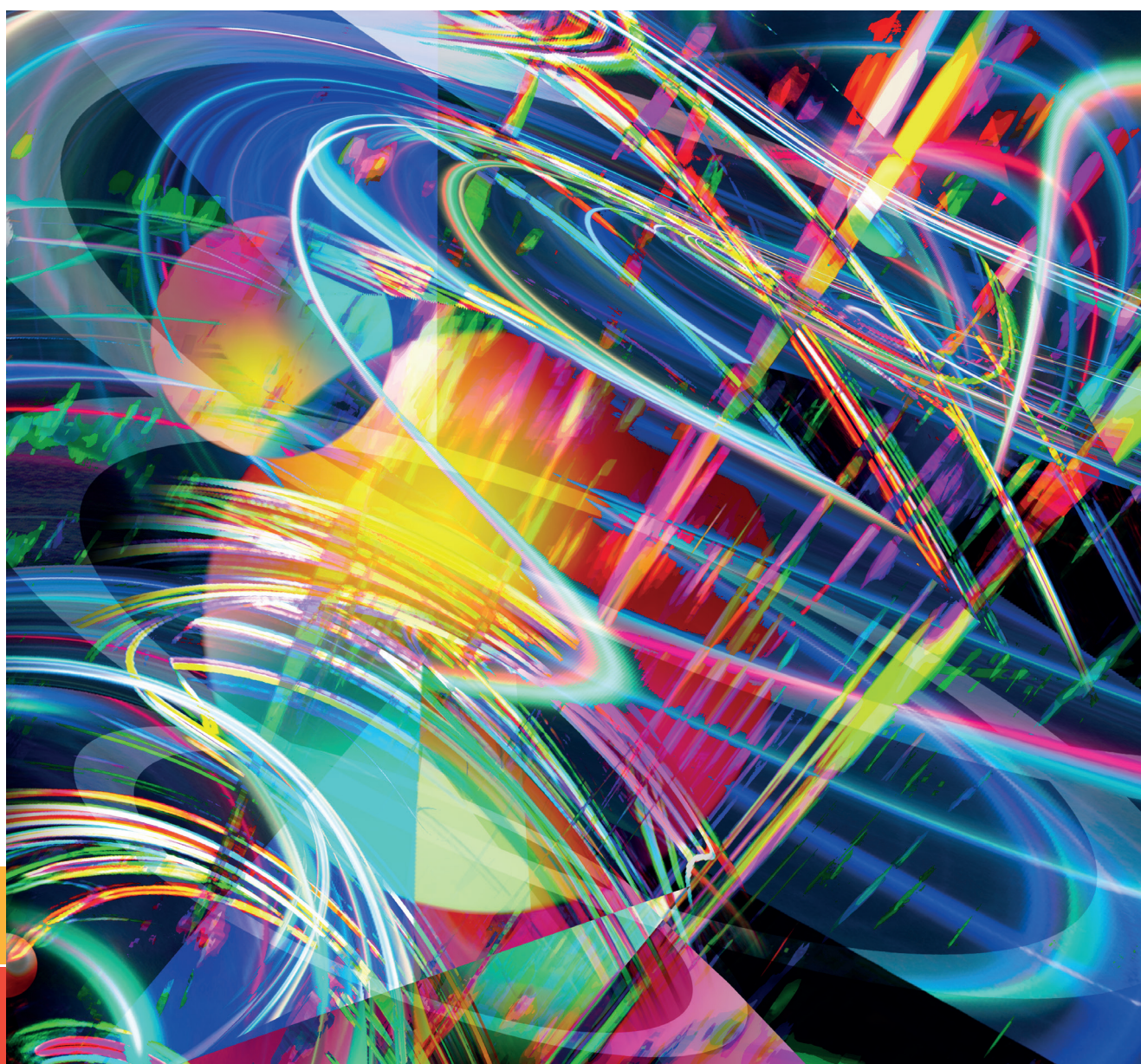




МАТЕРИАЛЫ
XXXI МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ
ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
2021 ГОД,
МОСКВА



ИССЛЕДОВАНИЯ / ТЕХНОЛОГИИ

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН
Некоммерческое партнерство «Содействие химическому и экологическому образованию»



ПРОГРАММА
XXXI МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ
ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
12 – 14 МАЯ
2021 ГОДА, МОСКВА

Москва
2 0 2 1

УДК 54
ББК 24я43
П78

**Учредитель и организатор Менделеевского конкурса с 1990 года
Некоммерческое партнерство
«Содействие химическому и экологическому образованию»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

доктор химических наук, профессор **Г.В. Лисичкин** – председатель
доктор технических наук, профессор **М.А. Ваниев**
доктор химических наук, профессор **С.С. Карлов**
кандидат химических наук, доцент **Ю.Г. Кириллова**
доктор физико-математических наук, профессор **Е.А. Пазюк**
кандидат химических наук, вед. научн. сотр. **Д.А. Пибалк**
доктор химических наук, профессор **С.М. Пестов**
кандидат химических наук, научн. сотр. **Л.В. Ромашов**
доктор технических наук, профессор **А.К. Фролкова**
доктор химических наук, вед. научн. сотр. **О.А. Шляхтин**

ПРОГРАММА XXXI МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ 12 — 14 МАЯ 2021 ГОДА, МОСКВА. – М.:
Издательство «Перо», 2021. – 9 Мб. [Электронное издание].

ISBN 978-5-00189-158-1

В сборнике представлены работы победителей I тура XXXI Менделеевского конкурса студентов по номинациям «Исследования по химии» и «Исследования и разработки по химической технологии»

В I туре конкурса участвовало 122 работы студентов из 30 вузов 19 городов. На основании независимых рецензий жюри определило 102 работы, которые прошли во II тур. Им предстоит защищать свои работы на XXXI школе-конференции молодых учёных в Москве.

Менделеевский конкурс студентов учредило сообщество химиков России в 1990 году. Его цель – выявлять и поддерживать талантливых студентов химических специальностей, поощрять их научно- исследовательскую работу. За 30 лет Менделеевский конкурс стал известным и престижным академическим соревнованием среди университетской молодёжи России.

Сборник предназначен для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области химии и химической технологии.

ISBN 978-5-00189-158-1

© Авторы статей, 2021

XXXI Менделеевская школа-конференция проводится
в рамках Года науки и технологий Российской Федерации.
Посвящается 160-летию академика Николая Дмитриевича Зелинского

Организаторы:



Некоммерческое партнерство «Содействие химическому и экологическому образованию»



Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова



Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

Партнеры:

- МИРЭА — Российский технологический университет
- Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова
- РХТУ имени Д.И. Менделеева
- Российское химическое общество имени Д.И. Менделеева
- Центр «НаукаПресс» (журнал «Химия и жизнь»)

Спонсоры:



HALDOR TOPSOE 



ОРГКОМИТЕТ

Калмыков Степан Николаевич

Председатель

Член-корреспондент РАН, декан химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова

Карлов Сергей Сергеевич

Зам. председателя

Д.х.н., профессор РАН, зам. декана химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова

Дильман Александр Давидович

Зам. председателя

Д.х.н., профессор РАН, зам.директора по научной работе
ИОХ имени Н.Д. Зелинского РАН

Лисичкин Георгий Васильевич

Зам. председателя

Д.х.н., профессор Химического факультета МГУ имени
М.В. Ломоносова

Ротина Елена Сергеевна

Зам. председателя

Директор НП «Содействие химическому и экологическому
образованию»

Волкова Татьяна Борисовна

Ответственный секретарь оргкомитета

К.х.н.

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА

Ивашко Сергей Валерьевич

Руководитель пресс-службы химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова

Путятин Андрей Владимирович

Руководитель отдела маркетинга химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова

Дзубан Александр Владимирович

Ответственный за техническое сопровождение онлайн-
мероприятия.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

ЖЮРИ

Егоров Михаил Петрович

Председатель жюри

Академик РАН, академик-секретарь Отделения химии и наук о материалах РАН, директор ИОХ имени Н.Д. Зелинского РАН, президент НП «Содействие химическому и экологическому образованию»

Койфман Оскар Иосифович

Зам. председателя жюри

Член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, президент Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ)

Горбунова Юлия Германовна

Зам. председателя жюри

Член-корреспондент РАН, зав. лаб. ИОНХ РАН

Карлов Сергей Сергеевич

Зам. председателя жюри

Д.х.н., профессор, зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Фролкова Алла Константиновна

Зам. председателя жюри

Д.т.н., профессор Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

Перекалин Дмитрий Сергеевич

Ученый секретарь жюри

Д.х.н., зав. лаб. ИНЭОС РАН

Агеева Татьяна Арсеньевна

К.х.н., доцент Ивановского государственного химико-технологического университета

Брылев Олег Александрович

К.х.н., доцент Факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

Брук Лев Григорьевич

Д.х.н., профессор, зав. кафедрой Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

Бурмистров Владимир Александрович

Д.х.н., профессор Ивановского государственного химико-технологического университета

Ваниев Марат Абдурахманович

Д.т.н., зав кафедрой Волгоградского государственного технического университета

Вашурин Артур Сергеевич

Д.х.н., зав. кафедрой Ивановского государственного химико-технологического университета

Гулевич Даяна Галимовна

К.х.н., ассистент кафедры химии СУНЦ МГУ

Дильман Александр Давидович

Д.х.н., зам. директора ИОХ имени Н.Д. Зелинского РАН

Ежова Анна Алексеевна

К.х.н., научный сотрудник Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

Еремина Елена Алимовна

К.х.н., доцент Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Иоффе Сема Лейбович

Д.х.н., профессор, ИОХ имени Н.Д. Зелинского РАН

Карцова Анна Алексеевна	Д.х.н., профессор Института химии Санкт-Петербургского государственного университета
Кириллова Юлия Геннадиевна	К.х.н., доцент Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА
Ковалева Анна Николаевна	К.х.н., доцент Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА
Леменовский Дмитрий Анатольевич	Д.х.н., профессор Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
Лесив Алексей Валерьевич	Генеральный директор компании «Сольвекс»
Лукашин Алексей Викторович	Член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор Факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова
Маслов Михаил Александрович	Д.х.н., профессор, директор Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА
Михайлов Андрей Андреевич	К.х.н., с.н. сотр. ИБХ РАН
Пазюк Елена Александровна	Д.ф.-м.н., доцент Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
Пебалк Дмитрий Андреевич	К.х.н., директор по инновациям ООО «Элефант»
Пестов Сергей Михайлович	Д.х.н., профессор Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА
Пешнев Борис Владимирович	Д.т.н., профессор Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА
Радио Сергей Викторович	К.х.н., заведующий научно-исследовательской частью Донецкого национального университета, Украина
Ромашов Леонид Владимирович	К.х.н., н.с. ИОХ имени Н.Д. Зелинского РАН
Фомичев Валерий Вячеславович	Д.х.н., профессор Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА
Фролов Евгений Игоревич	К.х.н., доцент Самарского государственного технического университета.
Шляхтин Олег Александрович	Д.х.н., профессор Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
Юловская Виктория Дмитриевна	К.х.н., доцент, начальник научно-исследовательской части РТУ МИРЭА

ПРОГРАММА

12 мая (среда)

Торжественное открытие XXXI Менделеевской школы-конференции

Приветствия:

- **С.Н. Калмыков**, председатель оргкомитета Менделеевского конкурса, член-корреспондент РАН, декан Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
- **М.П. Егоров**, председатель жюри Менделеевского конкурса, академик РАН, академик-секретарь Отделения химии и наук о материалах РАН, директор ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, президент НП «Содействие химическому и экологическому образованию»
- **Ю.Г. Горбунова**, член-корреспондент РАН, вице-президент РХО имени Д.И.Менделеева

11.00 – 15.00 Стендовая сессия (заседания по секциям)

15.00 – 16.00 ПЕРЕРЫВ

16.00 Лекция «Пищевые технологии XXI века». С.В. Макаров, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологий пищевых продуктов и биотехнологий ИГХТУ

18.00 Публикация списка участников, прошедших во второй этап для представления устного доклада
<http://www.chem.msu.ru/rus/events/mendeleev-2021/>

13 мая (четверг)

10.00 – 12.00 Устные доклады

13.00 – 15.00 Устные доклады

14 мая (пятница)

11.00 – 14.00 Устные доклады

16.00 – 17.00 Торжественное закрытие. Объявление победителей XXXI Менделеевского конкурса студентов-химиков

НОМИНАЦИЯ 1. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Секция: «Химия полимеров и коллоидных систем»	9
Секция: «Физическая и аналитическая химия»	14
Секция: «Органическая, биоорганическая и элементоорганическая химия»	28
Секция: «Неорганическая химия и материаловедени»	42

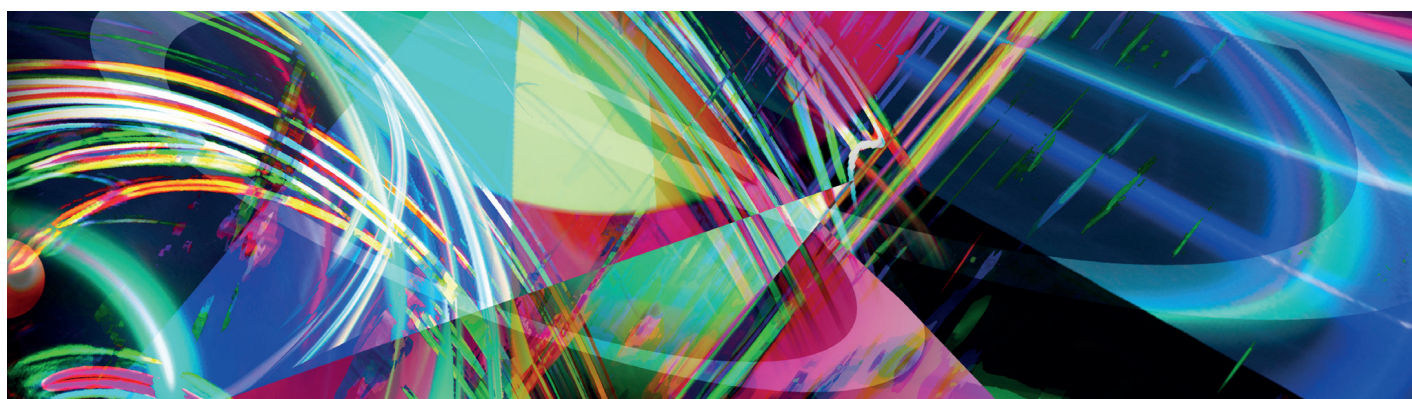
НОМИНАЦИЯ 2. ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Секция: «Технология биологически активных соединений»	59
Секция: «Технология полимеров и материалов на их основе»	75
Секция: «Технология неорганических веществ и материалов»	89
Секция: «Общая химическая технология, основной органический и нефтехимический синтез»	106



НОМИНАЦИЯ 1
ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Секция:
«Химия полимеров и коллоидных систем»



ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАЛОСЛОЙНЫМ ГРАФЕНОМ

Студентка 4 курса Калашникова Е.И.

Руководитель и.о. м.н.с. Возняковский А.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
kalashnikatja@bk.ru

Охлаждающие жидкости (ОЖ) до настоящего времени активно используются в качестве теплоносителей в системах охлаждения различных устройств, от двигателей внутреннего сгорания до систем охлаждения электронных систем компьютера. Широкое распространение воды в качестве ОЖ обусловлено её характеристиками (теплопроводность при 20°C – 0,6 Вт/(м*К); удельная теплоёмкость – 4180 Дж/(кг*°C), динамическая вязкость – 1004 мПа*с). С развитием техники объемы тепла, которые необходимо отводить с помощью ОЖ постоянно возрастают, что вызывает увеличение используемого объема теплоносителя. Кроме того, из-за условно низкой теплопроводности воды, для эффективного рассеяния тепла требуется увеличение площади ректоров, а это не всегда возможно.

В нашей работе для повышения теплофизических характеристик воды в качестве модифицирующей добавки использовался малослойный графен (МГ), синтезированный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из целлюлозы. Для получения устойчивой суспензии МГ в воде применена ультразвуковая обработка жестким УЗ в течение 30 мин. без использования ПАВ. Концентрация МГ в суспензии составляла 0,1%, 0,2%, 0,5%.

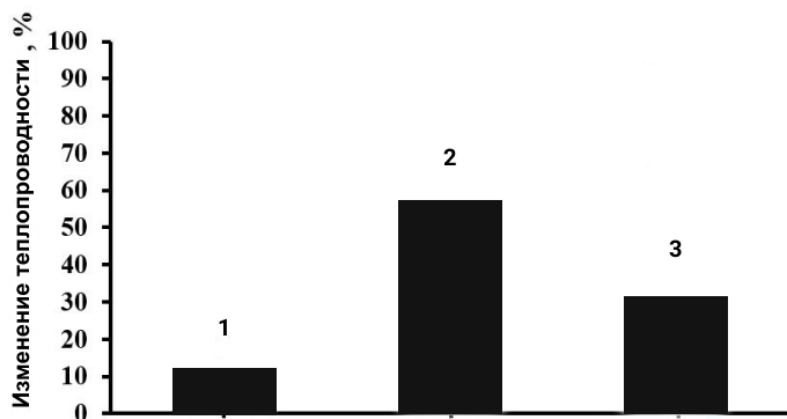


Рис. Изменение теплопроводности устойчивых наножидкостей на водной основе с 0,1% (1), 0,2% (2), 0,5% (3) МГ по сравнению с исходной фильтрованной водой при 50°C

Как видно использование в качестве добавки МГ позволило достичь роста теплопроводности до 57% при концентрации 0,2 масс. %. по сравнению с чистой водой при 0,5 масс. % теплопроводность упала из-за неравномерного распределения МГ в воде. Полученная наножидкость может найти применение в качестве ОЖ в таких областях как компьютерная техника.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-58-00056 Бел_a.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ ПРОЗРАЧНЫХ (СО)ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ДИАМИНОВ И ДИАНГИДРИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Студентка 4 курса Ковалева М.Н., студентка 3 курса Антонова П.Е.

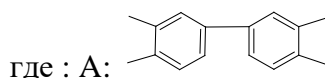
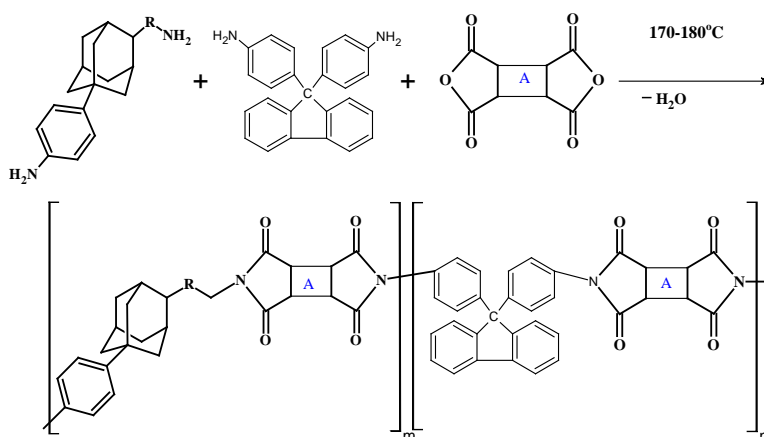
Руководитель к.х.н. Потаенкова Е.А.

Волгоградский государственный технический университет

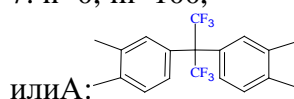
mashakovaleva21@mail.ru

С быстрым развитием оптоэлектронной техники, особенно интеллектуальных переносных устройств, возросла потребность в разработке оптических пленок с высокой термостойкостью и коэффициентом светопропускания, которые могут быть использованы в качестве гибкой подложки.

Синтезированы новые (со)полиимиды, обладающие хорошими термическими, физико-механическими характеристиками, а также высокой гидролитической устойчивостью и повышенной прозрачностью. В зависимости от природы диамин и диангидрида, меняются и оптические свойства полимеров. Установлено, что эти свойства (со)полиимидных пленок коррелируют с величиной $\Delta\epsilon$. Использование в качестве растворителя 1,2-дихлорбензола позволяет получить высокомолекулярные (со)полиимиды, обладающие комплексом улучшенных эксплуатационных характеристик. На основе адамантансодержащих диаминов, 9,9-бис-(4-аминофенил) флуорена, диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенила (BPDA) и 5,5'-(1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2,2-диил)бис(2-бензофуран-1,3-диона) (6FDA) методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе были получены новые (со)полиимиды:



PI-1: R= -CH₂-, n=50, m=50; **PI-2:** R= -CH₂-, n=100, m=0; **PI-3:** R= -C₂H₄-, n=20, m=80; **PI-4:** R= -C₂H₄-, n=50, m=50; **PI-5:** R= -C₂H₄-, n=80, m=100; **PI-6:** R= -C₂H₄-, n=100, m=0; **PI-7:** n=0, m=100,



PI-8: R= -CH₂-, n=0, m=100; **PI-9:** R= -C₂H₄-, n=20, m=80; **PI-10:** R= -C₂H₄-, n=50, m=50; **PI-11:** R= -C₂H₄-, n=80, m=100; **PI-12:** R= -C₂H₄-, n=100, m=0; **PI-13:** n=0, m=100.

Значения приведенной вязкости синтезированных (со)полиимидов варьировалось от 1 до 1.4 дл/г, температура 5% потери массы на воздухе составила от 430 до 530°C, а гидролитическая устойчивость и оптическая прозрачность (пропускная способность $T_{cp} = 87-89\%$) выше, чем у известных ароматических полиимидов.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ИНГИБИРУЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ ФРАКЦИЙ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ АГРЕГАТОВ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЁЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Студент 4 курса Стреляев А.Д.

Руководитель инженер Кривцова К.Б.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

strelyaev.artiom@gmail.com

Истощение запасов лёгкой нефти привело к вовлечению в переработку нетрадиционных источников углеводородов. Такое сырьё имеет повышенное содержание смолисто-асфальтеновых веществ, которые, являясь основными структурирующими компонентами нефтяных дисперсных систем, играют решающую роль при выборе пути добычи и переработки нефти.

В настоящее время в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности пытаются решить задачи, связанные с образованием асфальто-смолопарафиновых отложений парафинового типа, с помощью различных методов, один из которых состоит в добавлении к сырью растворов поверхностно-активных веществ. В ряде исследований для предотвращения осаждения асфальтенов используются природные и синтетические ингибиторы: насыщенные жирные кислоты растительных масел, производные алкилбензола, формальдегидные смолы, полимеры различного строения [1].

В нашей работе в качестве ингибиторов использовались смеси на основе природных ингибиторов осаждения асфальтенов – смол. Смолы последовательной экстракцией разделялись в аппарате Сокслета на бензоловые и спирт-бензоловые, после чего различные массовые соотношения данных веществ добавлялись к исходному сырью. Затем проводили анализ компонентного состава образцов с помощью горячего метода Гольде.

Анализ результатов показал, что при добавлении некоторых смесей количество выделенных асфальтенов значительно уменьшилось, что свидетельствует об ингибировании процесса их осаждения. Также уменьшилось количество выделенных бензоловых смол при уменьшении количества асфальтенов.



Рис. Гипотетические структуры молекул фракций смол (А – бензоловые смолы, Б – спирт-бензоловые смолы)

Литература

1. M. Ismail, Y. Yang, *Energy and Fuels*. **2019**. Т. 33. № 5. pp. 3681-3693.

**ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОГЕЛИ
ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЕТЕРИНАРНЫХ ПРЕПАРАТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

Студент 3 курса Харламов В.Н.
Руководитель д.х.н. профессор Шиповская А.Б.
*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского»
harlamovvitalik4@gmail.com*

В практике лечения животных ветеринары сталкиваются с рядом объективных трудностей. Например, при использовании ветпрепаратов, содержащих в своем составе антибиотики, может происходить снижение эффективности лечения из-за антибиотикорезистентности живого организма. Вследствие анатомических и патофизиологических особенностей животных возникают сложности и с введением ветпрепарата в зону запланированной локализации. Актуальным направлением в решении этих проблем может стать термочувствительный гидрогель с собственной биологической активностью, способный гелироваться в месте введения.

Целью работы явилось получение термочувствительной биосовместимой гелеобразной композиции на основе хитозана для создания мукоадгезивных ветеринарных препаратов с высоким лечебным действием.

Получены реограммы вязкости водных смесей гидрохлорида хитозана и *Pluronic F-127* (выбран в качестве термочувствительного гелирующего агента) в широком диапазоне составов и температур. Построена обобщенная температурная зависимость вязкости от содержания компонентов в смеси. Определен концентрационный диапазон, в котором при температуре живого организма (35 – 37°C) реализуется термический переход жидкость – гидрогель. В режиме осцилляционных испытаний оценены характер структурообразования гидрогелевой композиции и кинетика вязкоупругих параметров в процессе достижения гель-точки. Показано, что варьирование концентраций компонентов термочувствительной композиции позволяет регулировать время её гелеобразования от 3 до 35 мин [1].

Методом диффузии в агар изучена антибактериальная активность гидрогеля. Установлено, что полученные композиции устойчивы в отношении грамположительных *S. aureus* и грамотрицательных *Ps. aeruginosa* штаммов бактерий. Показано, что термочувствительные гидрогели проявляют высокую биоадгезию к поверхности муцина (компоненту слизистой поверхности). В опытах *in vivo* выявлена высокая эффективность лечения и профилактики серозно-катарального вагинита у коров по сравнению с традиционной терапией [2].

Результаты проведенных исследований позволяют рассматривать хитозансодержащий термочувствительный гидрогель как перспективный мукоадгезивный ветпрепарат с высокой фармакологической активностью.

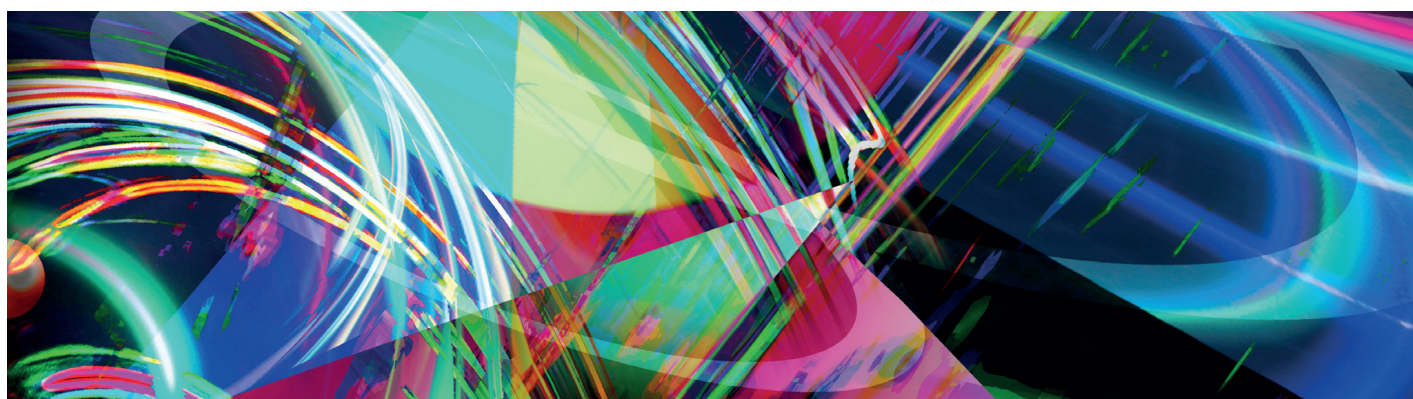
Литература

1. В.Н. Харламов, Н.О. Гегель, А.Б. Шиповская, *Материалы XIV Всероссийской конф. молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии»* 5-12 октября 2020 г. Саратов, 2020. С.140.
2. А.Б. Шиповская, Н.О. Гегель, В.Н. Харламов, З.Ю. Хапцев, Р.В. Радионов, *Заявка на изобретение РФ 2020121815 от 02.07.2020.*



НОМИНАЦИЯ 1
ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Секция:
«Физическая и аналитическая
ХИМИЯ»



УСИЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ХРОМОФОРА ЗЕЛЕННОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО БЕЛКА В БЛИЖНЕМ ПОЛЕ ПЛАЗМОННЫХ НАНОСТРУКТУР СЕРЕБРА

Студент 3 курса Аслоповский В.Р.
Руководитель к.ф.-м.н. Боченков В.Е.
МГУ им. М. В. Ломоносова, химический факультет
aslopovskiyvladislav@gmail.com

Способами улучшения флуоресцентных свойств молекул, таких как хромофор зеленого флуоресцентного белка (GFP), является химическая модификация хромофора и использование плазмонных наноструктур для усиления флуоресценции [1].

В нашей работе экспериментально изучена гибридная система, состоящая из пленки ПММА, содержащей модифицированный хромофор GFP с внутримолекулярным переносом заряда при возбуждении [2], и тонкой пленки серебра с отверстиями диаметром 120 нм (рис.).

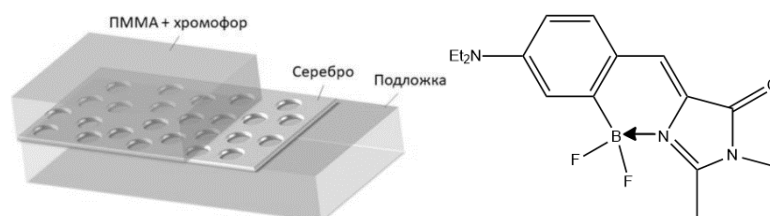


Рис. Схема гибридной наноструктуры (слева) и структурная формула хромофора (справа).

Определена величина коэффициента усиления флуоресценции (отношение максимумов интенсивности спектров флуоресценции исследуемой гибридной системы и хромофора в пленке ПММА без серебряного слоя), составившая $5,8 \pm 0,4$.

Установлено, что кинетика затухания флуоресценции хромофора в матрице полиметилметакрилата описывается двухэкспоненциальной зависимостью, при этом в гибридных системах времена жизни возбужденного состояния уменьшаются в 1,5 раза.

С использованием численного моделирования показано, что уменьшение характеристического времени флуоресценции происходит за счет появления канала безызлучательного переноса энергии с хромофора на металл.

Установлено, что усиление флуоресценции в гибридной системе в основном определяется увеличением скорости возбуждения в областях с высокими значениями напряженности электрического поля. При этом наибольший коэффициент усиления флуоресценции наблюдается вблизи границы отверстий в металлической пленке и достигает значения 14.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 17-13-01276.

Литература

1. E. Fort, S.Grésillon, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2008**. Vol. 41, № 1. P. 013001.
2. M.S. Baranov et al., *Chem. - A Eur. J.* **2014**. Vol. 20, № 41. P. 13234–13241.

ДЕЗОКСИУРИДИНТРИФОСФАТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ ТИРОЗИНА ИЛИ ТРИПТОФАНА, ДЛЯ ПРЯМОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУНИТЕВОЙ ДНК

Студент 3 курса Дускаев И.Ф.¹

Руководитель д.б.н. Супрун Е.В.²

¹МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет

²НИИ биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича

insaf.duskaev@mail.ru

Обнаружение нуклеиновых кислот – макромолекул, хранящих генетическую информацию и обеспечивающих производство белка, представляет большой интерес для фундаментальных и прикладных биохимических исследований. Известно, что дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) обладают электроактивностью благодаря своим азотистым основаниям. На токи окисления ДНК сильно влияет длина нити биополимера, а образование двойной спирали делает остатки азотистых оснований недоступными для электродных реакций. М. Носек и М. Fojta предложили необычную стратегию электрохимического определения нуклеиновых кислот путем включения в полимеразные реакции нуклеотидов, модифицированных электроактивными фрагментами [1].

В нашей работе представлена группа 2'-дезоксигуанидин-5'-трифосфатов (дУТФ), модифицированных боковыми цепями тирозина и триптофана, присоединенными через боковой линкер в положении С5 пиримидинового кольца, которые могут быть введены в двунитевую ДНК (дДНК) методом полимеразной цепной реакции (ПЦР) [2]. Модифицированные нуклеотиды и соответствующие продукты ПЦР изучали квадратно-волновой вольтамперометрией на печатных графитовых электродах, перспективных для анализа *in situ*. Выявлено, что по сравнению с 2'-дезокситимидин-5'-трифосфатом (природным субстратом ДНК-полимераз) окисление производных дУТФ происходит при менее положительных потенциалах. В частности, производные 5-аминоаллил-дУТФ, модифицированные индолуксусной, индол-3-пропионовой, индол-4-масляной или 4-гидроксифенилуксусной кислотами, демонстрируют четкие пики окисления при 0.5–0.7 В (отн. Ag/AgCl) аналогично триптофану и тирозину соответственно. Более того, сгенерированные ПЦР фрагменты дДНК (ампликоны) с включенными модифицированными нуклеотидами показали собственные сигналы окисления в микромолярных концентрациях, в то время как для немодифицированной дДНК в тех же условиях никаких сигналов получено не было. Таким образом, протестированные производные дУТФ хорошо дополняют существующую палитру нуклеотидов, "меченых" электроактивными группами [1]. Основным преимуществом разработанных производных дУТФ является хорошая совместимость аминокислотных боковых цепей с полимеразными ферментами, в том числе используемыми в ПЦР [2].

Исследование выполнено за счёт гранта РНФ, проект №19-14-00247.

Литература

1. М. Носек, М. Fojta, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5802.
2. E.V. Suprun, S.A. Khmeleva, G.R. Kutdusova, I.F. Duskaev, V.E. Kuznetsova, S.A. Lapa, A.V. Chudinov, S. P. Radko, *Electrochim. Acta* **2020**, *362*, 137105.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ КУЛОНОМЕТРИИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ ИЗ МЕЛИССЫ, ВЫРАЩЕННОЙ НА ГРУНТЕ, КОНТАМИНИРОВАННОМ ФИТОПАТОГЕННЫМИ МИКРОМИЦЕТАМИ

Студент 3 курса Загоскин М.А.
Руководитель доцент Фокина А.И.
Вятский государственный университет
zagoskin.19.99@gmail.com

Лекарственное растительное сырье широко используется в фармацевтике. На его качество влияют условия произрастания, в том числе почвенные микроорганизмы (МО) [1]. Так как многие биологически активные вещества лекарственных растений обладают антиоксидантной активностью (АОА), потенциально возможно оценить воздействие МО на качество растительного сырья с помощью количественного определения суммарной АОА. Среди существующих методик выделяется кулонометрическое титрование за счет доступности реактивов и оборудования, высоких показателей точности и скорости анализа [2]. Но требуется доказать пригодность его применения для решения поставленной задачи.

Цель нашей работы: оценить возможность использования метода кулонометрического титрования для определения антиоксидантной активности экстрактов из *M. officinalis*, выращенной на субстратах, контаминированных фитопатогенами рода *Fusarium*.

Мелисса лекарственная выращивалась в течение двух месяцев на грунте с добавлением суспензии *F. culmorum*, а также суспензии микромицета в присутствии антагонистов фитопатогена: цианобактерии *Fischerella muscicola* и гриба *Trichoderma viride*. После растения были высушены. Из сухого материала отобраны точные навески для приготовления водных и спиртовых экстрактов для исследования АОА методом кулонометрии. Была проведена валидация методики согласно ОФС.1.1.0012.15 по таким характеристикам как линейность и точность. Коэффициент корреляции Пирсона между значением массы рутина в добавке к спиртовому экстракту и временем, затраченным на кулонометрическое титрование $R=0,998$, что удовлетворяет условию $R \geq 0,99$. Правильность была доказана при сравнении экспериментальных и табличных значений критерия Стьюдента. В ходе анализа экстрактов было установлено, что:

- 1) в спиртовые вытяжки переходит в 2,1–4,2 раза больше антиоксидантов;
- 2) существуют некоторые тенденции к изменению АОА в зависимости от видового состава МО, но среднее квадратичное отклонение результатов анализа не позволяет говорить о статистически значимой закономерности;
- 3) сравнение результатов с полученными нами ранее при использовании других методик позволяет сделать вывод, что существует влияние МО на выработку некоторых отдельных классов БАВ и исследование влияния МО на АОА требует комплексного подхода [3].

Литература

1. I.G. Loskutov, *Agricultural Biology*. **2019**, 3, 575.
2. О.В. Тринеева, *Разработка и регистрация лекарственных средств*. **2017**, 4, 180.
3. М.А. Загоскин, *Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем*. **2020**, 244.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ВОДНОГО РАСТВОРА ИБУПРОФЕНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

Студентка 4 курса Иванова П.А.

Руководитель к.х.н, Квиткова Е.Ю.

Ивановский государственный химико-технологический университет

poliv3@mai.ru

На сегодняшний день загрязнение окружающей среды специфическими органическими веществами антропогенного происхождения – актуальная экологическая проблема. Метод очистки воды с помощью диэлектрического барьерного разряда (ДБР) весьма эффективен и разрушает большинство органических загрязнителей. Поэтому выяснение возможности применения плазмы ДБР для очистки водного раствора ибупрофена актуальная задача. Цель нашей работы – изучение кинетики разложения водного раствора ибупрофена под действием ДБР.

В качестве загрязняющего вещества был выбран ибупрофен – один из органических загрязнителей сточных вод фармацевтических производств. Расход раствора ибупрофена с концентрациями 8,56; 21,4; и 42,8 мг/л изменяли в интервале 0.03-0.35 мл/с. Переменное напряжение промышленной частоты 12.9 кВ прикладывали к электродам при этом ток разряда составлял 0.9 мА.

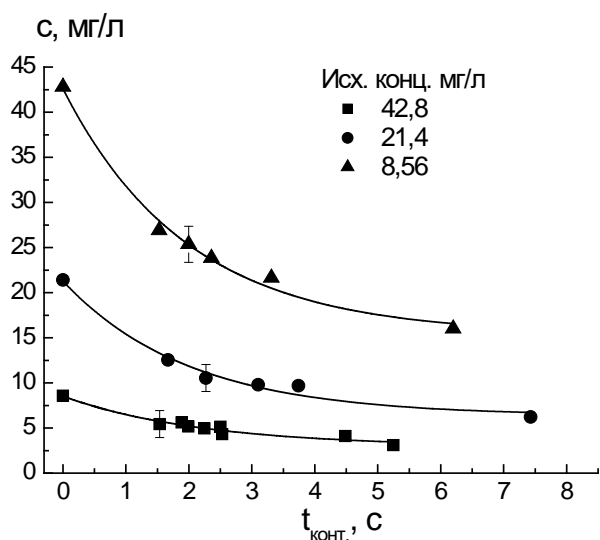


Рис. Кинетика разложения ибупрофена в водном растворе в ДБР при различных начальных концентрация. Давление кислорода атмосферное, ток разряда 0,9 мА, напряжение 12,9 кВ

Концентрацию ибупрофена в растворе измеряли стандартным спектрофотометрическим методом на длине волны 221 нм на приборе UNICO [2].

Характерное время разложения ибупрофена составило около $2 \pm 0,2$ с и не зависело от начальной концентрации раствора.

Максимальная степень разложения ибупрофена, которая возможна при данных условиях обработки при максимальном времени контакта, составила бы 72,6 %.

Энергетическая эффективность разложения ибупрофена на единицу вкладываемой мощности в разряд составляет $5,25 \cdot 10^{-3}$ мол. /100эВ [1].

Литература

1. Н.И. Филиппова и др. *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2017. № 1(18). С. 58-64.
2. E.S. Bobkova, V.V. Rybkin *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2015. Т. 35. № 1. С. 133-142.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА ВОДНЫЙ РАСТВОР ПАРАЦЕТАМОЛА

Студент 4 курса Игнатъев А.А.

Руководитель к.х.н. н.с. Квиткова Е.Ю.

Ивановский государственный химико-технологический университет

ignadr@yandex.ru

Актуальность исследования обусловлена значительными загрязнениями сточных и поверхностных вод лекарственными средствами, их постоянным накоплением в водной экосистеме, а также неспособностью стандартных методов очистки эффективно удалять загрязняющие фармацевтические препараты.

Цель нашей работы – исследование процессов разрушения водных растворов парацетамола в диэлектрическом барьерном разряде (ДБР) атмосферного давления в среде кислорода.

Метод очистки с помощью ДБР весьма эффективен и разрушает большинство органических загрязнителей, не требуя создания особых условий (температуры и давления) и длительного времени обработки. Поэтому изучение возможности применения плазмы барьерного разряда при очистке водного раствора парацетамола является актуальной задачей.

В качестве загрязняющего вещества был выбран парацетамол, являющийся одним из основных фармацевтических загрязнителей сточных вод.

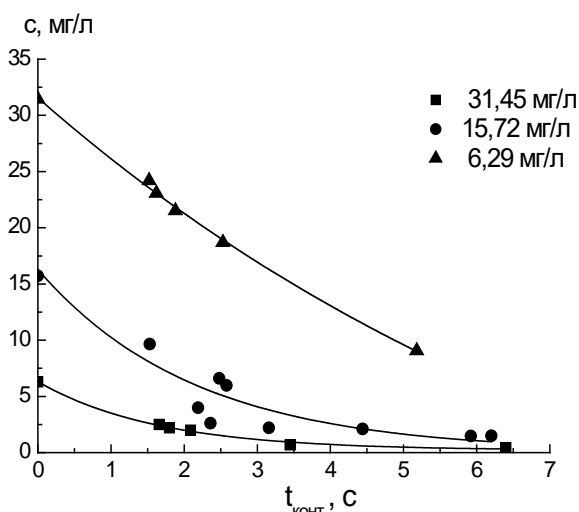


Рис. Кинетика разложения парацетамола в водном растворе в ДБР при различных начальных концентрациях. Давление кислорода атмосферное, ток разряда 0,9 мА, напряжение 12,9 кВ.

Для этого были проведены эксперименты с различными условиями проведения процесса. Расход жидкости изменялся в интервале 0.026-0.35 мл/с. Напряжение, прикладываемое к электродам 12.9 кВ, при токе 0.9 мА. Определение концентрации парацетамола в воде проводилось стандартным фотометрическим методом.

Характерное время разложения парацетамола составило от 2 до 9 ($\pm 0,2$) в зависимости от начальной концентрации раствора.

По результатам экспериментов было установлено что эффективность разрушения составляет 90,4%.

Энергетическая эффективность разложения парацетамола на единицу вкладываемой мощности в разряд составляет $3.85 \cdot 10^{-3}$ (мол./100 эВ)[1].

Литература

1. E.S. Bobkova, V.V. Rybkin, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2015. Т. 35. № 1.С. 133-142.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ЧЕРНИЛ ШАРИКОВЫХ РУЧЕК НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КРАСЯЩИХ ПИГМЕНТОВ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ ВЭЖХ

Студент 3 курса Кечин А.А.

Руководители: асп. Кравченко А.В. и д.х.н. профессор Карцова А.А.
Санкт-Петербургский Государственный Университет», Институт Химии
kechin.ars@icloud.com

Проверка подлинности документов представляет собой одну из важнейших задач судебно-технической экспертизы документов (СТЭД). Сопоставление качественного и количественного анализа чернил, взятых из разных частей исследуемого документа, позволяет сделать выводы о том, была ли какая-то часть текста дописана или подделана. Также важной задачей СТЭД является определение срока давности или последовательности нанесения текста, что требует использование методов, способных обеспечивать высокую точностью и воспроизводимостью анализов. Перспективным представляется использование для этих целей высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Сложность анализа чернил заключается в том, что они содержат в своем составе большое количество компонентов: красители и пигменты, растворенные в одном или нескольких растворителях, смолы, а также другие соединения, которые могут присутствовать в качестве добавок. Поэтому важным этапом перед анализом является пробоподготовка, которая способна нивелировать мешающее влияние матрицы и извлекать целевые компоненты (Рис).

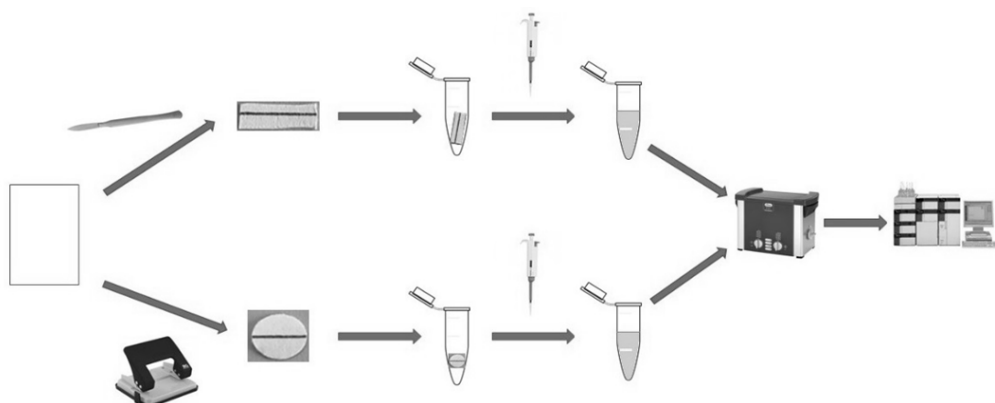


Рис. Схема пробоподготовки для извлечения красящих компонентов из чернил, нанесенных на бумагу.

Таким образом, целью исследования явилась разработка эффективного подхода к пробоподготовке нанесенных на бумагу чернил синих шариковых ручек – объекта со сложной матрицей – для последующего анализа методом ВЭЖХ. Исследована эффективность различных растворителей при экстракции чернил с бумаги путем сравнения значений площадей пиков красителей, полученных в результате анализа методом ВЭЖХ. А также на примере пяти ручек изучена воспроизводимость пробоподготовки при вырезании фрагмента бумаги с использованием дырокола и скальпеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-13-00370 с использованием оборудования Ресурсного Центра «Методы анализа состава вещества» Научного Парка СПбГУ.

**ПРИРОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИГНАЛА ОКИСЛЕНИЯ ДНК
НА УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**Студентка 3 курса Кутдусова Г.Р.¹Руководитель д.б.н. Супрун Е.В.²¹МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет,
²НИИ биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича,
kutdusovagulnaz@yandex.ru

Нуклеиновые кислоты, являясь неотъемлемой частью всех живых организмов и вирусов, служат маркерами загрязнения окружающей среды и инфекционных заболеваний человека. Электрохимическое определение продуктов амплификации нуклеиновых кислот перспективно для разработки способов портативного анализа образцов *in situ*. Электрохимическое поведение молекул ДНК, особенно двунитевых, остается до конца не изученным. Необходимо установить взаимосвязь между электроактивностью нуклеиновых кислот и их молекулярной структурой. Известно, что образцы ДНК из природных источников дают сигналы окисления на твердых электродах за счет остатков азотистых оснований гуанина и аденина при потенциалах около 0,7-0,9 В и 0,9-1,2 В (отн. Ag/AgCl) соответственно [1]. При этом электрохимические сигналы окисления ДНК снижаются с ростом молекулярной массы биополимеров [1].

Целью нашего исследования стало установление взаимосвязи между структурой и молекулярной массой и электрохимической активностью молекул ДНК. С помощью циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии было исследовано электрохимическое поведение нескольких групп синтетических олигонуклеотидов и препаратов ДНК (из спермы сельди, семенников лосося и клеток *E. coli*), отличающихся длиной, одно- и двунитевой структурой, содержанием остатков аденина и гуанина. Тестируемые препараты ДНК параллельно были охарактеризованы несколькими биохимическими методами. Установлено, что окисление молекул ДНК происходит через остатки аденина и гуанина, а лежащие в их основе электродные реакции контролируются диффузией. Сигналы окисления остатков аденина и гуанина ДНК исчезают в результате объединения в дуплексы комплементарных олигонуклеотидов, даже таких коротких, как из 24 нуклеотидов. С ростом длины олигонуклеотидов (с 4 до 72 нуклеотидов) сигналы окисления аденина и гуанина экспоненциально убывают. Более того, анализ фракций ДНК спермы сельди показал, что наибольший вклад в суммарный сигнал вносят низкомолекулярные одонитевые биомолекулы (<3 кДа). Таким образом, сигналы электроокисления ДНК из природных источников продуцируются преимущественно низкомолекулярными фрагментами, особенно в случае высокогетерогенных препаратов [2].

Исследование выполнено за счёт гранта РНФ, проект №19-14-00247.

Литература

1. V. Brabec, J. Koudelka, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1980**, 116. 793.
2. E.V. Suprun, G.R. Kutdusova, S.A. Khmeleva, S.P. Radko, *Electrochem. Commun.* **2021**, 124, 106947.

ПОСЛОЙНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕРА РАНГЕ-ТУР

Студентка 4 курса Михеева Е.Е.
Руководитель профессор Ларина Н.С.
Тюменский государственный университет
m.elena26@utmn.ru

Исследования водных объектов окружающей среды являются основополагающим направлением эколого-геохимического мониторинга. Помимо возможности оценки аномалий содержания различных химических элементов в объектах гидросферы, данное направление позволяет определять степень антропогенного воздействия на представителей флоры, фауны и на физическое здоровье человека. Основным интересом представляет аккумуляция тяжелых металлов, природа возникновения и механизмы миграции в природных объектах. Степень загрязненности донных отложений оценивают, в основном, по превышению нормированных показателей содержания тяжелых металлов, относящихся, с точки зрения экологической безопасности, к токсичным. Основным способом определения тяжелых металлов – атомно-абсорбционный, являющийся чувствительным, экспрессным и надежным методом исследования

Цель нашей работы – выявление закономерностей распределения органического вещества и железа в донных отложениях различного гранулометрического состава на примере озера Ранге-Тур (ХМАО).

Для достижения поставленной цели было необходимо:

- Провести гранулометрический анализ донных отложений озера Ранге-Тур и выделить фракции частиц различного размера, используя метод просеивания на ситах;
- Определить некоторые общие геохимические показатели (рН, электропроводность);
- Провести послойный анализ содержания органического вещества (потерь при прокаливании) методом гравиметрии, и содержания железа в донных отложениях атомно-абсорбционным методом;
- Провести геохимическую оценку динамики состояния донных отложений за время их формирования.

В результате исследования установлены закономерности и взаимосвязи геохимических показателей с содержанием железа и органических веществ. Определены геохимические барьеры, и возможные формы нахождения железа в озерных отложениях.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
РЕАКЦИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПИРИДОКСАЛЬ-5'-ФОСФАТА**

Студентка 3 курса Мохова Ю.В.

Руководитель н.с. к.х.н. Крутова О.Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
moxova2k17@gmail.com*

Витамин В₆ является одним из важнейших витаминов, необходимых для жизнедеятельности живых организмов. Витамин В₆, который в организме представлен коферментными формами – пиридоксаль-фосфатом и пиридоксаминфосфатом, входит в состав более 100 ферментов. В качестве объекта исследования нами был выбран 3-гидрокси-2-метил-5-[(фосфонокси)метил]-4-пиридинкарбоксальдегид пиридоксаль-5'-фосфат, PLP) – одно из важнейших биологически активных соединений.

Прямым калориметрическим методом измерены тепловые эффекты взаимодействия раствора пиридоксаль-5'-фосфата с растворами азотной кислоты и гидроксида калия при 298,15 К и значениях ионной силы 0,5; 1,0 и 1,5 при фоновом электролите нитрате калия. Расчет равновесного состава системы с учетом процессов ступенчатой диссоциации диссоциации воды проводили по программе KEV. Стандартные тепловые эффекты ступенчатой ионизации пиридоксаль-5'-фосфата были найдены экстраполяцией экспериментально полученных величин теплот диссоциации пиридоксаль-5'-фосфата к нулевой ионной силе раствора.

Из полученных нами результатов можно отметить, что изменение энтальпии ионизации пиридинового азота, и фенольной группы, являются эндотермическими при всех значениях ионной силы раствора. Однако изменение энтальпии для второй ступени ионизация (фосфатной группы) – является экзотермическим.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ГЛЮКОЗНЫЕ БИОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПИРОЛЛОХИНОЛИНХИНОН-ЗАВИСИМОЙ ГЛЮКОЗОДЕГИДРОГЕНАЗЫ И ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ АЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Студент 2 курса Орлов А.К.

Руководитель к.х.н. с.н.с. Комкова М.А.

МГУ им.М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах

Aleksei.Orlov@student.msu.ru

Для прямого биоэлектрокатализа требуется ориентация фермента на поверхности электрода. В таких биосенсорах в качестве биораспознающего элемента всё чаще используют глюкозодегидрогеназу, а в качестве искусственных акцепторов электронов – проводящие полимеры. Для эффективного переноса электрона между активным центром фермента и поверхностью электрода можно использовать подвижные медиаторы на основе азиновых красителей [1]. Однако известна проблема низкой операционной стабильности таких биосенсоров, обусловленной вымыванием медиатора из чувствительного слоя. В настоящей работе для создания высокостабильных биосенсоров на основе пириллохинолинхинон-зависимой глюкозодегидрогеназы предложено использовать проводящие полимеры азиновых красителей. С одной стороны, полиазиновые красители позволяют повысить операционную стабильность биосенсоров. С другой – полиазины, имеющие схожие с пириллохинолинхиноном фрагменты, способны эффективно сопрягать биохимическую и электродную реакции.

В нашей работе были рассмотрены полимеры метиленового синего (пМС) и метиленового зеленого (). Синтез полиазинов проводился в режиме циклической вольтамперометрии [2]. При этом варьировались количество осаждённого полимера. ПХХ-ГДГ была иммобилизована на электродах путем адсорбции из растворов.

Аналитические характеристики разработанных биосенсоров были исследованы в режиме хроноамперометрии. Результаты сравнивались с результатами, полученными на немодифицированном графитовом электроде. На этом электроде максимальные электрокаталитические токи составили $0,2 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, что в 70 раз ниже, чем на биосенсоре на основе пМС. Для пМЗ электрокаталитические токи составили $170 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ отн. ХСЭ, что в 700 раз выше, чем для немодифицированного графитового электрода. Количество адсорбированного фермента в обоих исследованиях было одинаково и оценено по предельным электрокаталитическим токам в присутствии подвижного диффундирующего медиатора феназина метасульфата (ФМС). Полученные результаты свидетельствуют о проявлении ориентирующих свойств пМЗ по отношению к ферменту и прохождении прямого биоэлектрокатализа. Максимальный электрокаталитический ток для биосенсора на основе пМЗ в оптимальных условиях – $220 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ – всего в 5 раз меньше, чем в присутствии ФМС.

Нами проведены исследования операционной стабильности разработанных биосенсоров в режиме хроноамперометрии. На 200-ой инъекции раствора глюкозы хроноамперометрические отклики составляли 70% первоначального отклика.

Литература

1. A.N. Sekretaryova, Valerio Beni, A.P.F. Turner, A.A. Karyakin, *Biosensors and Bioelectronics*, **2014**(53): p. 275-282.
2. A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, and H.L. Schmidt, *Electroanalysis*, **1999**. 11(3): p. 149-155.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДНК И ЕЁ ФРАГМЕНТОВ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРЬЮ

Студент 3 курса Плешаков В.М.

Руководитель к.х.н., м.н.с. Карпова Е.В.

МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет

pleshakov.v.m@yandex.ru

Электрохимический анализ ДНК – перспективная область исследований, находящая применение в экологии и медицине. Данное направление основано на способности нуклеотидов и их последовательностей окисляться под действием электрического тока, причём окислительно-восстановительные потенциалы для разных азотистых оснований различаются [1]. При этом для повышения чувствительности метода требуются более эффективные сенсоры, основанные на электрокатализаторах. Берлинская лазурь успешно применяется в качестве катализатора электроокисления некоторых органических веществ, а электроды, модифицированные ею, позволяют обнаруживать почти все аминокислоты [2]. Это позволяет сделать предположение о возможности проявления данного эффекта и при окислении нуклеотидов и их последовательностей, а также молекул ДНК.

В нашей работе была проверена эффективность нового метода электрохимического определения азотистых оснований, нуклеотидов, олигонуклеотидов и ДНК с использованием печатных планарных электродов, модифицированных берлинской лазурью. Анализ проводили в режиме хроноамперометрии при потенциалах 0,7 В и 0,95 В с использованием системы проточно-инжекционного анализа.

Показано, что модификация электрода берлинской лазурью повышает чувствительность детекции аденина и гуанина при обоих потенциалах. В частности, для гуанина при потенциале 0,7 В эта характеристика увеличилась более чем в 4,4 раза. В случае олигонуклеотидов использование модифицированных электродов также приводит к усилению аналитического сигнала для большинства образцов. Модификация оказалась эффективной и при анализе ДНК различных организмов, причём при потенциале 0,7 В чувствительность определения ДНК в растворе увеличилась в 6,5 раз. Также было обнаружено, что использование таких электродов приводит к увеличению точности определения ДНК.

Таким образом, для олигонуклеотидов и ДНК берлинская лазурь показала свою эффективность в качестве электрокатализатора, что открывает широкие возможности её применения в химическом анализе нуклеиновых кислот и создании ДНК-сенсоров.

Литература

1. J. Špaček et al., *Electrochemistry Communications*. **2017**, 82, 34-38.
2. E.V. Suprun et al., *Electrochimica Acta*. **2020**, 331, 135289.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Студент 3 курса Сидоров Е.А.
Руководитель старший преподаватель Мухина И.В.
Государственный университет «Дубна»
zhenya.sidorov1@gmail.com

На сегодняшний день биоанализ является одной из самых перспективных областей применения квантовых точек (КТ). Уникальные свойства КТ делают их идеальными флуорофорами для сверхчувствительной многоцветной детекции в медицинской диагностике, требующей регистрации сразу нескольких аналитических параметров одновременно [1-3].

Для оценки качества синтезированных КТ и их характеристики используют различные физико-химические методы анализа, такие как фотолюминесценция, рентгеновская дифракция, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, а также метод динамического рассеяния света. В последнее время для исследования свойств КТ все чаще применяют хроматографические методы. К таким методам можно отнести обращенно-фазовую высокоэффективную жидкостную хроматографию, позволяющую проводить анализ КТ, покрытых органическими стабилизаторами и эксклюзионную хроматографию, которая позволяет провести оценку размера наночастиц и их однородности.

Цель нашей работы – исследование хроматографического поведения квантовых точек в условиях обращенно-фазовой и эксклюзионной хроматографии.

Результаты исследований показали, что для характеристики КТ в обращенно-фазовом варианте анализ следует проводить в изократическом и градиентном режиме с подвижной фазой состава ацетонитрил–вода, скоростью движения подвижной фазы 1 мл/мин и температурой колонки 40 °С.

При анализе КТ методом эксклюзионной высокоэффективной жидкостной хроматографии существенной проблемой, ограничивающей возможности анализа, является их адсорбция на матрице сорбента. Для преодоления этой проблемы обычно используют колонки с большим размером пор, а также модифицируют подвижную фазу различными добавками, с целью уменьшения взаимодействий между КТ и НФ колонки. В данной работе выбраны условия, при которых наблюдается высокая селективность разделения объектов исследования. Анализ проводили в изократическом режиме элюирования с подвижной фазой состава фосфатный буферный раствор и фосфатный буферный раствор с добавлением ПАВ, скорости движения подвижной фазы 3 мл/мин, объем инъекции 10 мкл и при температуре колонки 25 °С. Показано, что модификация подвижной фазы приводит к лучшему разделению исследуемых образцов и порядок элюирования соответствует гидродинамическим радиусам КТ.

Литература

1. S.Pathak, S. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, V. 123, P. 4103-4104.
2. Y.Wang, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, V. 124, №10, P. 2293–2298.
3. P.P. Gladyshev, Yu.V. Tumanov, S.A. Ibragimova, V.V. Kouznetsov, E.D. Gribova, *Russian Chemical Bulletin*, **2018**, T.67, №.4, P. 600-613.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ПРОФИЛИ ОБЪЕКТОВ СО СЛОЖНОЙ МАТРИЦЕЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ ПОЛИФЕНОЛЬНОГО ТИПА В ОБРАЗЦАХ ЗЕЛЕННОГО ЧАЯ

Студентка 1 курса Фомичева М.А.

Руководители: д.х.н. профессор Карцова А.А., студент 1 курса магистратуры Деев В.А.
Санкт-Петербургский государственный университет
4269153@mail.ru

В настоящее время большое внимание уделяется определению полифенольных соединений, обладающих антиоксидантными, антиканцерогенными и бактерицидными свойствами, в растительных образцах [1]. Перспективным подходом наряду с покомпонентным анализом является получение характеристических профилей аналитов с последующей их хемометрической обработкой для выявления критериев классификации и качества исследуемых объектов [2].

Цель данной работы – определение антиоксидантов полифенольного типа в селекционных и коммерческих образцах зеленого чая с дальнейшей хемометрической обработкой результатов для обнаружения доминирующих биомаркеров качества зеленого чая и адаптации разработанного подхода к анализу других объектов со сложной матрицей. Найдены условия селективного разделения полифенольных антиоксидантов и кофеина методами ТСХ, ОФ-ВЭЖХ с МС и УФ детектированием. Получены характеристические хроматографические профили биологически активных компонентов зеленого чая, включая селекционные, предоставленные Институтом цветоводства и субтропических культур г. Сочи. С использованием программного обеспечения "R-Studio" проведена их хемометрическая обработка методом главных компонент, благодаря которой удалось добиться разделения образцов на два кластера: селекционные и коммерческие образцы. Анализ графика нагрузок первой главной компоненты позволил выявить доминирующие аналиты (галловая кислота, галлокатехин, кофеин, эпигаллокатехин галлат и эпикатехин галлат), определяющие различие исследуемых образцов зеленого чая. В селекционных образцах содержание полифенолов оказалось значительно выше по сравнению с остальными, что свидетельствует о его высоком качестве [3]. Подобный подход – получение характеристических хроматографических профилей биологически активных аналитов с последующей хемометрической обработкой – апробирован и при анализе биологических жидкостей с целью классификации по принципу «норма» / «патология».

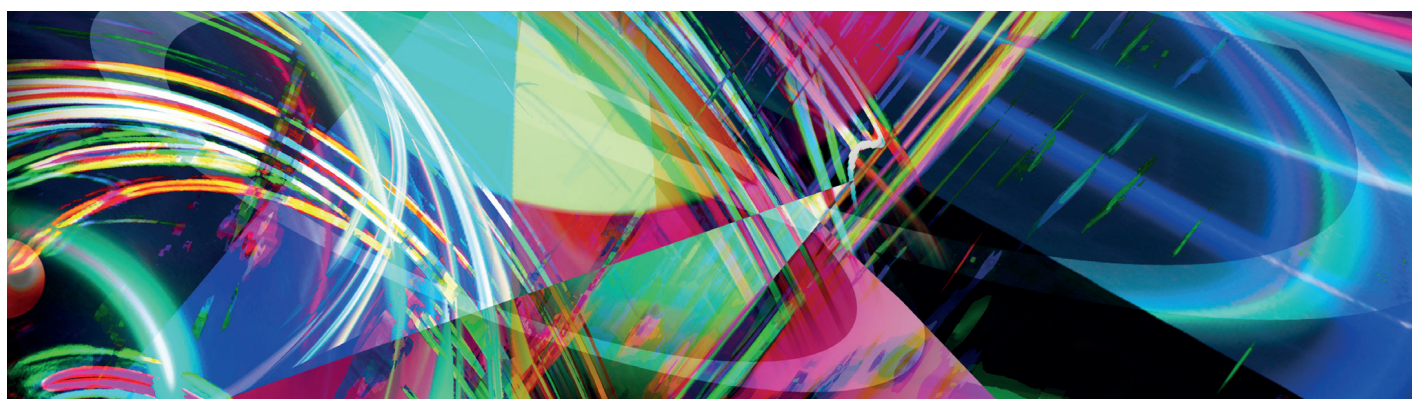
Литература

1. R. Gotti, E. Amadesi, J. Fiori, S. Bosi, V. Bregola, I. Marotti, G. Dinelli, *Journal of Chromatography A*, **2018**, vol. 1532, pp. 208–215.
2. I. Lazarova, G. Zengin, R. Gevrenova, P. Nedialkov, I. Aneva, M. Aumeeruddy, M.F. Mahomoodally, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. **2019**. vol. 168. pp. 174-180.
3. Y. Ye, J. Yan, J. Cui, S. Mao, M. Li, X. Liao, H. Tong, *Journal of Food Composition and Analysis*. **2018**. vol. 66. pp. 98-108.



НОМИНАЦИЯ 1
ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Секция:
**«Органическая, биоорганическая
и элементорганическая химия»**



ГЛИКОЗИДЫ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

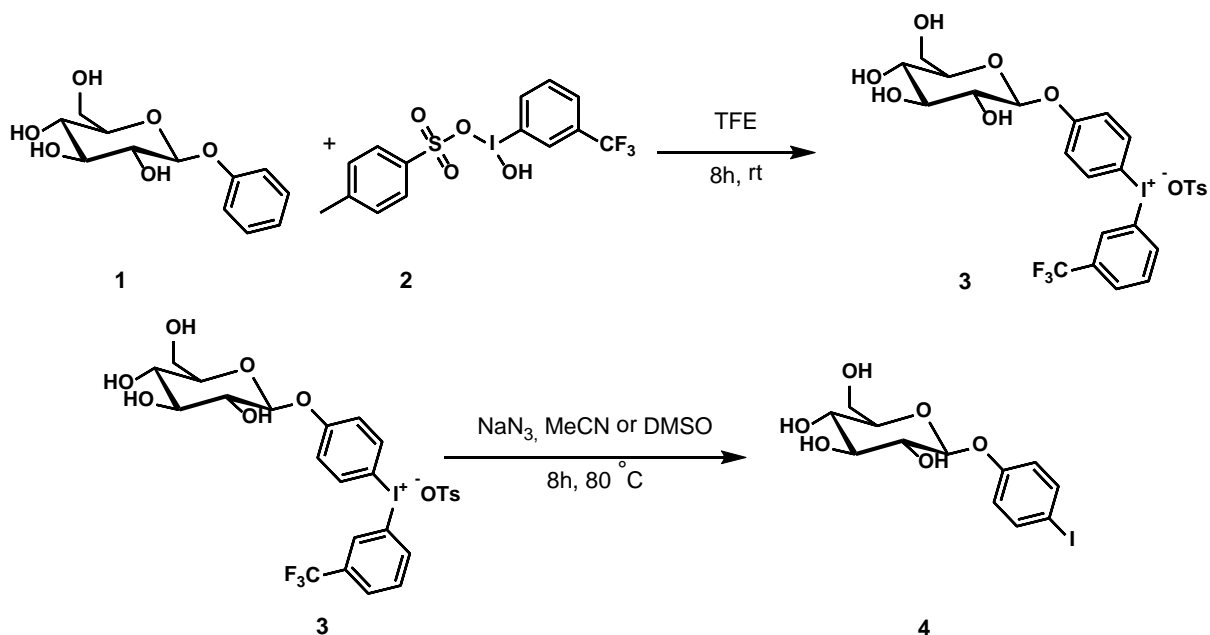
Студент 3 курса Беккер Г.В.

Руководитель к.х.н, доцент Степанова Е.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
gvb5@tpu.ru

Соединения поливалентного иода и, в частности, иодониевые соли известны уже более века, но в последние годы приобретают все большую практическую значимость в синтетической органической химии как стерео- и региоселективные арилирующие и функционализирующие агенты, не содержащие в своем составе тяжелых металлов. В исследовании Йошимура и др. [1] было показано, что при взаимодействии иодониевых солей с силилированными фенолами образуются продукты селективного пара-присоединения. В нашем исследовании мы применили аналогичную стратегию по отношению к арилгликозидам. Такие гликозиды содержат в своем составе как углеводный остаток, при варьировании которого можно создавать гликоконъюгаты с различным распознаванием животными и бактериальными клетками, так и ароматический агликон, который может служить линкером или же придавать специфическую биологическую активность.

В результате исследования был впервые получен гликозид иодониевой соли **3** в одну стадию из незащищенного фенолгликозида, а также исследована его реакционная способность в реакции нуклеофильного замещения с азидом натрия.



Литература

1. A. Yoshimura, M. T. Shea, O. Guselnikova. *Chemical Communication*. **2018**. Vol. 54, 10363.

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО [2.2]МЕТАЦИКЛОФАНА ИЗ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА БИСКРАУНСОДЕРЖАЩЕГО 1,3-ДИСТИРИЛБЕНЗОЛА С ДИАММОНИОЭТАНОМ

Студент 3 курса Ворожцов А.П.

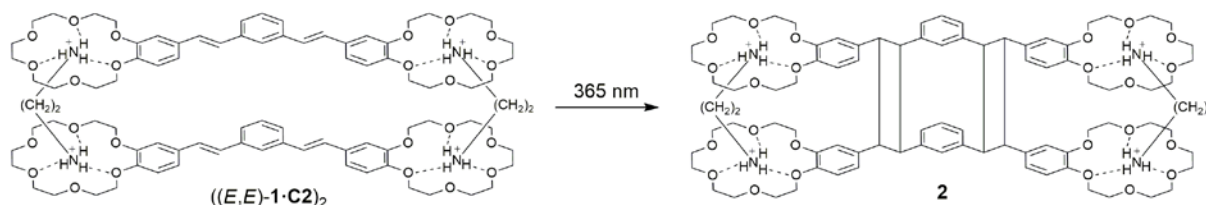
Руководитель к.х.н. Мартыянов Т.П.

МГУ им. М.В.Ломоносова, Институт проблем химической физики РАН

artem2001qaz@gmail.com

Циклофаны – мостиковые макроциклические системы, включающие ароматические кольца, соединенные алифатическими цепочками. Они являются отличными «хозяевами» для нейтральных и заряженных молекул-гостей и применяются в качестве катализаторов и лигандов в асимметрическом синтезе, в оптоэлектронных материалах, а также в качестве модификаторов металлоорганических структур для повышения адсорбционных свойств [1]. Однако синтез низкомолекулярных циклофанов часто оказывается трудоемким процессом и приводит к низким выходам целевого продукта, что обуславливает актуальность поиска новых методов синтеза этих соединений.

Целью данной работы является получение краунсодержащего [2.2]метациклофана **2** с использованием реакции [2+2]фотоциклоприсоединения. Было показано, что фотолиз исходного бискраунсодержащего 1,3-дистирилбензола не приводит к получению целевого продукта, а идёт по пути образования продуктов фотоизомеризации и электроциклизации. Для предорганизации реагирующих молекул и уменьшения стерических затруднений было предложено использовать метод катион-индуцированной самосборки, что в результате позволило осуществить синтез **2** с выходом 82% без использования дорогостоящих или высокотоксичных реагентов. Синтез осуществлен путем облучения биспсевдосэндвичевого комплекса бискраунсодержащего 1,3-дистирилбензола с диаммониоэтаном состава 2:2 ((*E,E*)-**1**•**C2**)₂ светом с $\lambda = 365$ нм в ацетонитриле. Также в ходе работы с помощью методов квантовой химии и ЯМР-спектроскопии была определена структура стереоизомеров, образующихся в ходе реакции: получено три симметричных изомера с *rcit*-конфигурацией циклобутановых колец, которые отличаются расположением краун-эфирных групп относительно циклобутановых связей.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-13-00020) и Министерства науки и высшего образования (№ 0089-2019-0003).

Литература

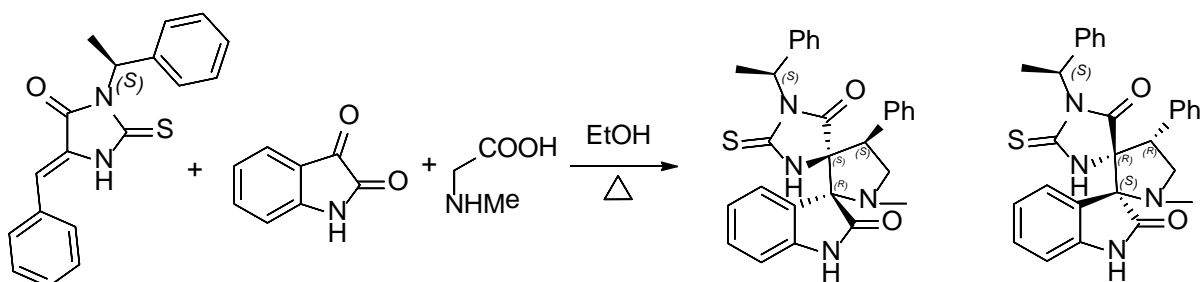
1. Hassan Z., *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 6947.

ПОИСК СИНТЕТИЧЕСКИХ ПУТЕЙ К ОПТИЧЕСКИ ЧИСТЫМ ДИСПИРОИНДОЛИНОНАМ

Студент 4 курса Горовой А.Р.
Руководитель м.н.с Барашкин А.А.
МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет
anton.gorovoy87@gmail.com

Онкологические заболевания ежегодно уносят миллионы жизней. Известно, что раковые клетки способны к неконтролируемому росту и делению из-за нарушения функций белка p53. Основным онкобелком является MDM2, который связывает белок p53 и приводит к его разрушению [1].

В нашей научной группе разработаны подходы к синтезу диспироиндолинонов [2], однако продуктом является рацемическая смесь. В данной работе разработан путь разделения фармацевтического препарата на энантиомеры, с целью увеличения биологической активности.



Литература

1. S. Shangary, D. Qin, D. McEachern, M. Liu, R. S. Miller, S. Qiu, Z. Nikolovska-Coleska, K. Ding, G. Wang, J. Chen, D. Bernard, J. Zhang, Y. Lu, Q. Gu, R. B. Shah, K. J. Pienta, X. Ling, S. Kang, M. Guo, YSun, D. Yang, S. Wang, *PNAS*, **2008**, V.105, P. 3933.
2. A.A. Beloglazkina, D. A. Skvortsov, V. A. Tafeenko, A. G. Majouga, N. V. Zyk, and E. K. Beloglazkina, *Russian Chemical Bulletin, Int. Ed.* **2018**, 67, 3, p. 562-569.

ЦИКЛОГЕКСИЛФЕНОФТАЛОЦИАНИНЫ С УПРАВЛЯЕМЫМИ АГРЕГАЦИОННЫМИ И СЕНСОРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Студентка 3 курса Казарян К.Ю.

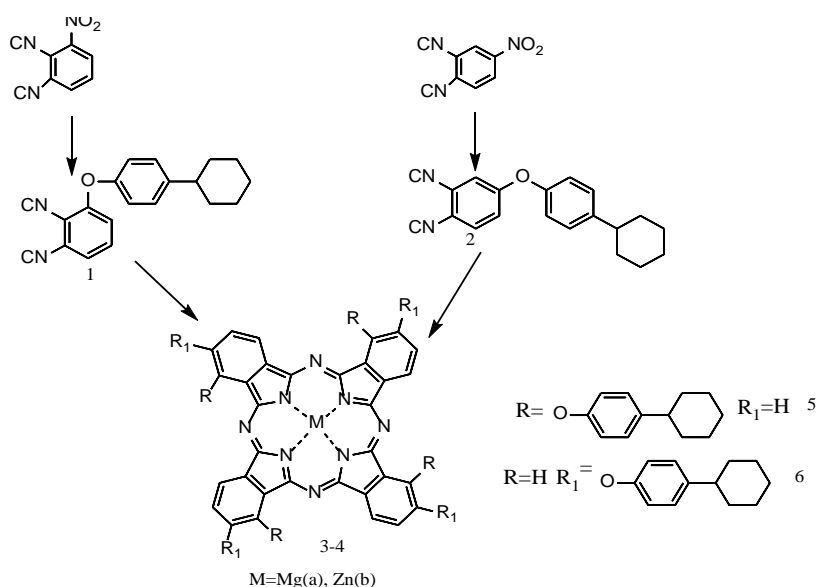
Руководитель к.х.н. доцент Тихомирова Т.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет

kristina@kazaryan.su

В работе приводятся результаты по синтезу и спектральным свойствам металлокомплексов фталоцианинов цинка и магния, содержащих на периферии циклогексилфеноксигруппы.

Одним из простых и эффективных методов получения фталоцианинов является нитрильный. В связи с этим на первом этапе работы были получены 3-циклогексилфенокси- (1) и 4-циклогексилфеноксифталонитрилы (2). Далее взаимодействием синтезированных фталонитрилов (1-2) с ацетатами магния и цинка при температуре 185-190°C в присутствии мочевины синтезировали соответствующие металлокомплексы (3-4) (схема).



Схема

Строение всех полученных соединений подтверждали MALDI-TOF масс-спектрометрией, ИК, ЯМР и электронной спектроскопией. Изучены спектральные свойства синтезированных фталоцианинов в органических растворителях. Показано влияние природы металла, местоположение заместителя и растворителя на положение основной полосы. Обнаружено, что при переходе от комплексов магния к цинку происходит bathochromное смещение основной полосы поглощения.

Установлено, что местоположение заместителя в макрокольце оказывает значительное влияние на характер электронных спектров в хлороформе. Так, фталоцианины, у которых заместитель находится в 3 положении, имеют полосу поглощения при 745 нм, свидетельствующую о присутствии в растворе хлороформа J-агрегатов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №17-73-20017) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКТА-(5,7-БИС-[4-ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ]-1,4-6Н-ДИАЗЕПИНО)- ПОРФИРАЗИНАТА МАГНИЯ(II)

Студентка 3 курса Модина Н.Д

Руководители: профессор Стужин П.А и Скворцов И. А

Ивановский государственный химико-технологический университет

natasha.mod1209@yandex.ru

Среди стирилсодержащих диазепинопорфиразинов имеются макроциклы, у которых в составе стирильного фрагмента находится алкильный заместитель. Для таких макроциклов были описаны синтез и изучение фотофизических особенностей, обусловленных взаимным влиянием двух сопряженных хромофоров – собственно, порфиразиновым и объемным экзоциклическим заместителем [1,2].

В нашей работе представлен синтез и физико-химическая характеристика окта-(6,7-бис-[диметил-амино-стирил]-1,4-6Н-диазепино)-порфиразинатамагния(II), поглощающего в ближней ИК-области (рис. 1 а-б). Данный макроцикл был охарактеризован с помощью УФ-видимой, ЯМР, ИК-спектроскопии, а также с помощью метода масс-спектрометрии MALDI-TOF.

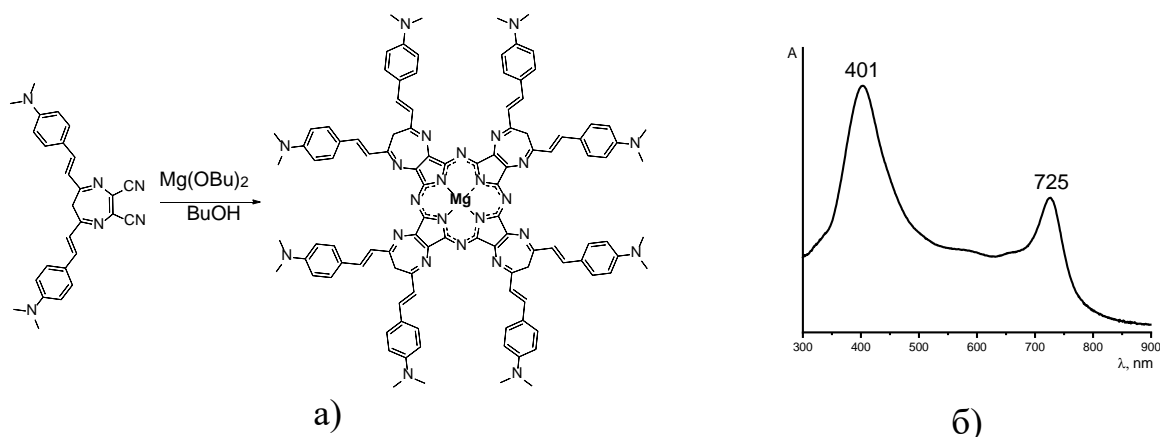


Рис. 1. Схема синтеза (а) окта-(6,7-бис-[диметил-амино-стирил]-1,4-6Н-диазепино)-порфиразината магния(II) и его электронный спектр поглощения в ДМСО (б)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90276).

Литература

1. P.A. Stuzhin et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2012, N. 16, P. 968-976.
2. J. Piskorz et al. *Inorganic Chemistry Communications*, 2012, N 20, P. 13-17.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА 1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНОМ

Студентка 4 курса Никифорова В.С.

Руководитель к.х.н. доцент де Векки Д.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)

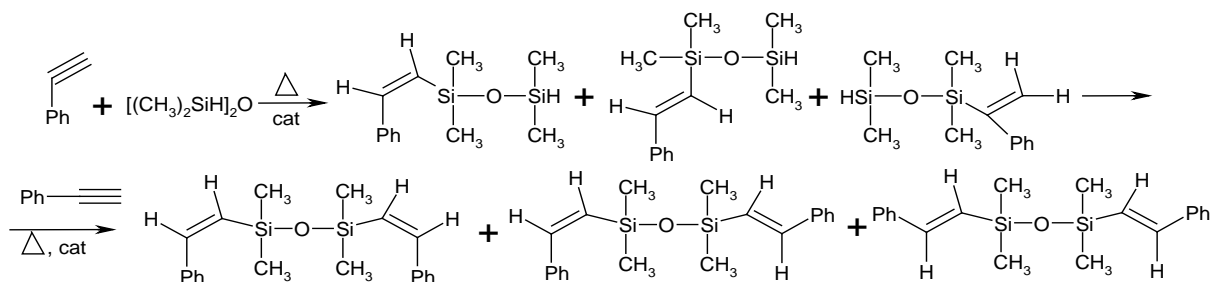
vika_280599@inbox.ru

Винилсилоксаны – ценные строительные кремнийорганические блоки для полимерной химии, синтез которых можно осуществлять гидросилилированием соответствующих алкинов [1]. Цель работы – исследование каталитических свойств платиновых и родиевых комплексов в модельном гидросилилировании.

В качестве объектов исследования были выбраны 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (ТМДС) и фенилацетилен, циклооктадиеновые и сульфоксидные комплексы платины(II) и родия(I). Методы исследования – спектроскопия ИК, ЯМР и ГЖХ.

Гидросилилирование фенилацетилен ТМДС'ом приводит к геометрическим изомерам продукта β -присоединения и следовым количествам продукта α -присоединения. Наличие в получающихся силосанах реакционноспособной группы Si-H предопределяет их дальнейшее присоединение к фенилацетилену с сохранением закономерностей первичного процесса. Побочными при гидросилилировании процессами являются восстановление фенилацетилен, диспропорционирование и дегидроконденсация ТМДС, гидросилилирование фенилацетилен побочно образовавшимися силосанами.

Метод ЯМР удобно использовать для определения селективности присоединения



ТМДС к фенилацетилену, однако оптимальным методом контроля является ГЖХ, так как она позволяет качественно и количественно определять состав реакционной массы (например, силосаны, сигналы которых накладываются друг на друга в спектре ЯМР).

Оптимальная температура гидросилилирования в присутствии исследованных металлокомплексов 20–30 °С. Оптимальная концентрация катализаторов на основе платины – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, на основе родия – в 4 раза выше. Увеличение концентрации катализатора приводит к росту выхода продуктов двойного присоединения, а ее снижение повышает время достижения полной конверсии фенилацетилен. Комплексы платины являются более эффективными катализаторами, чем родия. Самый эффективный среди исследованных – *cis*-[Pt(Et₂SO)₂Cl₂], при в 2 раза меньшей концентрации которого выход целевого продукта выше на 3-18%.

Литература:

1. Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances / В. Marciniac. – Springer, 2009. 408 p.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ННС-СОДЕРЖАЩИХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ В РЕАКЦИЯХ О- И N-АРИЛИРОВАНИЯ И АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Студент 4 курса Очереднюк Е.А.

Руководитель к.х.н. Султанова Э.Д.

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ocherednuk@icloud.com

В последнее десятилетие создание каталитически активных металлокомплексов на основе N-гетероциклических карбеновых (ННС) лигандов привлекает огромное внимание учёных. Такой интерес не случаен, высокая стабильность ННС лигандов приводит к возможности их использования в реакциях при продолжительном нагревании, в присутствии кислорода воздуха. Объединение ННС фрагментов и каликс[4]ареновой платформы открывает новые широкие возможности: 1) лёгкость модификации нижнего обода, позволяет получать амфифильные макроциклы и в дальнейшем использовать их в мицеллярном катализе; 2) на одну платформу можно «посадить» несколько ННС фрагментов, получая при этом хелатные лиганды. Помимо этого, такие ННС лиганды становятся ещё более устойчивыми за счёт дополнительной стабилизации каликсареновой платформой.

В работе представлены медные комплексы двух типов на основе амфифильных тиакаликс[4]аренов с ННС фрагментами по верхнему ободу. В зависимости от типа катализатора меняются их каталитические свойства: комплексы *in situ* демонстрируют высокую каталитическую активность в медь-катализируемых реакциях в водной среде, за счет сочетания металлокомплексного и мицеллярного эффекта. В свою очередь, предварительно полученные медные комплексы за счет стабилизации меди показывают более высокие результаты в реакциях кросс-сочетания Ульмана при нагревании.

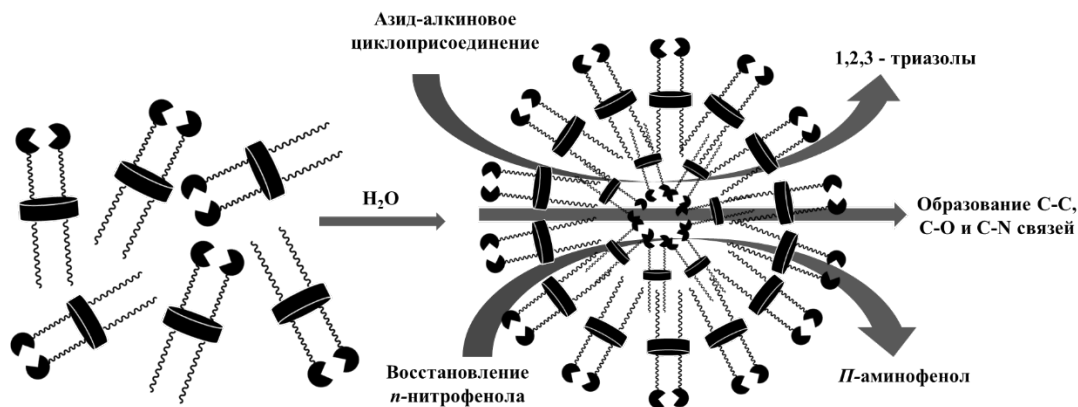


Схема. Образование мицеллярной системы метилимидазолиевого п-трет-бутилтиакаликс[4]арена и её использование в медь-катализируемых реакциях.

Результаты проводимых реакций свидетельствуют о высокой каталитической активности полученных всех металлокомплексов по сравнению с коммерчески доступным Cu(I).

Благодарим за финансовую поддержку РФФ, грант № 18-73-10033.

НОВЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗОКРАУНОВ С ДВУМЯ ТИПАМИ ХЕЛАТИРУЮЩИХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Студентка 4 курса Пашанова А.В.

Руководитель к.х.н. Зубенко А.Д.

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Высший Химический Колледж РАН

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова

1404an99@mail.ru

Азакраун-соединения с дополнительными координирующими группами широко применяются во многих областях: в качестве контрастных агентов для МРТ [1], флуоресцентных зондов [2], компонентов радиофармпрепаратов [3] и агентов для хелатотерапии [4]. Такое многообразие практического применения азакраун-соединений обусловлено их способностью образовывать устойчивые комплексы с широким кругом ионов переходных металлов, а также с лантаноидами в водных средах.

Цель данной работы заключается в создании новых лигандов на основе бензоазакраун-эфиров с дополнительными хелатирующими заместителями и изучение их комплексообразующих свойств. Была предложена следующая схема синтеза 15- и 18-членных макроциклов (Схема):

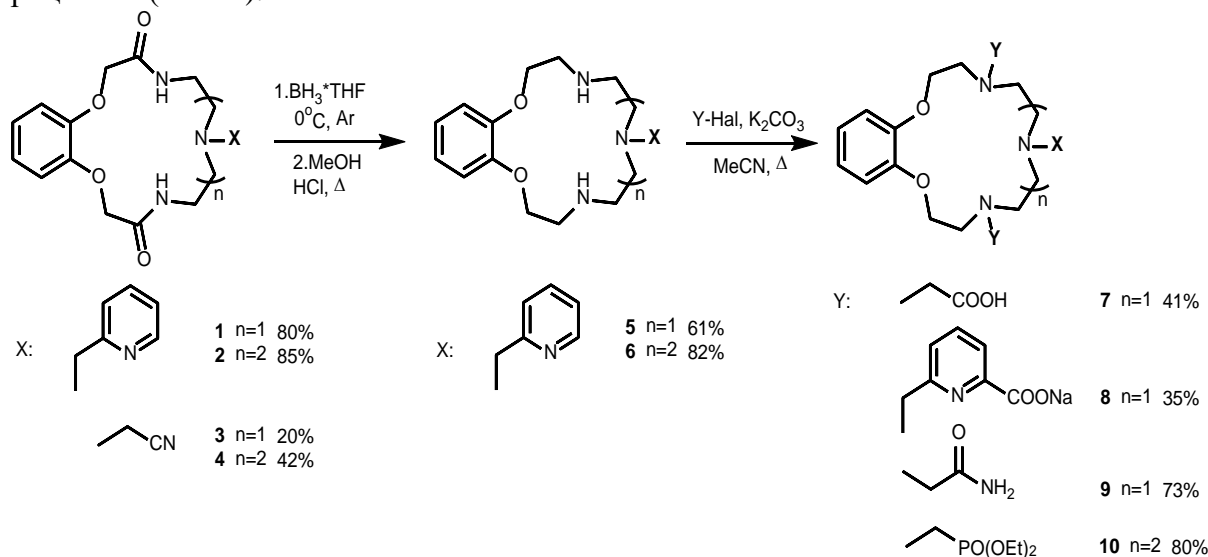


Схема. Синтез бензоазакраун-эфиров

Таким образом, по разработанной нами методике была получена серия различных по структуре бензоазакраун-эфиров с двумя типами хелатирующих заместителей. Преимуществами данной методики являются высокие выходы целевых продуктов, а также возможность модификации структуры комплексонов. Структура полученных соединений была подтверждена методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-73-10035.

Литература

1. M. Le Fur, E. Molnár, M. Beyler et al. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 6932-6945
2. F. Oukhatar, S. Meme, W. Meme et al. *ACS Chem. Neurosci.*, **2015**, 6, 219–225.
3. I. Takashima, A. Kanegae, M. Sugimoto, A. Ojida, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 7080–7082.
4. C. F. Ramogida, C. Orvig, *Chem. Commun*, **2013**, 49, 4720–4739.

ПРИМЕНЕНИЕ TsCl В КАЧЕСТВЕ АКТИВИРУЮЩЕГО СОРЕАГЕНТА В СИНТЕЗЕ БИС-АРИЛСПИРО-Ь-ЛАКТАМОВ

Студентка 3 курса Петровская Л.М.

Руководители: асп. Филатов В.Е. и студентка 6 курса Кузнецова Ю.В.

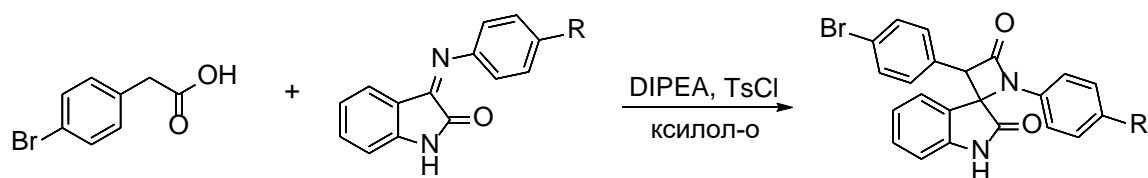
МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

petrovskayalada@mail.ru

Важным свойством опухолевых клеток является их бесконтрольный рост, сопровождающийся инвазией опухоли в ткани и метастазированием. В организме процесс клеточного контроля цикла здоровых клеток происходит с помощью белка p53. В случае повреждения генетического аппарата белок p53 способен запустить клеточный апоптоз, остановив процессы клеточного цикла и репликации, поврежденной ДНК. Функционирование и стабильность этого белка регулируется его связыванием с клеточным ингибитором онкопротеином MDM2. Таким образом, связывание онкопротеина MDM2, блокирующее белок-белковое взаимодействие с p53 является перспективным направлением терапии раковых заболеваний.

Среди направлений разработки ингибиторов клеточного белка MDM2 высокую популярность приобрели дизайн и синтез соединений класса спироиндолинонов, некоторые из которых уже проходят клинические и доклинические испытания [1].

В нашей работе была разработана синтетическая стратегия получения бис-арил-



спиро[азетидин-2,3'-индолин]-2',4-дионов с использованием TsCl в качестве активирующего сореагента реакции имин-кетенового циклоприсоединения по Штаудингеру, исследована зависимость диастереоселективности процесса от условий проведения реакции и характера заместителей в ароматическом фрагменте 3-арилиминоиндолин-2-онов.

Литература

1. C. Sheng and G. I. Georg, Targeting Protein–Protein Interactions by Small Molecules, Springer Singapore, **2018**.
2. V. Filatov et al. *RSC Adv.*, **2020**, 10, 14122-14133.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АРИЛ-ФУНКЦИОНИЗИРОВАННЫХ BODIPY С ЦЕЛЬЮ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В БИМЕДИЦИНЕ

Студент 2 курса Сбытов Д.А.

Руководитель м.н.с. Молчанов Е.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет
sbytov.dima@mail.ru

В настоящее время бордипириновые люминофоры, или BODIPY, привлекают значительное внимание исследователей. Это обусловлено тем, что такие соединения проявляют интенсивные хромофорные и флуоресцентные свойства. Также следует отметить высокую устойчивость красителей данного класса, возможность тонкой настройки характеристик соединений для конкретных практических задач. За последнее десятилетие большое внимание было уделено разработке органических красителей класса BODIPY с сильным поглощением и флуоресценцией полосы в ближней инфракрасной области в первую очередь из-за их успешного применения в биомедицине и материаловедении, а также в качестве неинвазивных реагентов для биовизуализации и фотосенсибилизаторов для солнечных элементов и фотодинамической терапии.

В работе представлены методы синтеза и выделения трех соединений класса BODIPY, а также спектральные свойства полученных арил-функционализированных бордипириновых люминофоров и их цитотоксичность, изученная нашей исследовательской группой на одном из образцов ((2)). (Рис.).

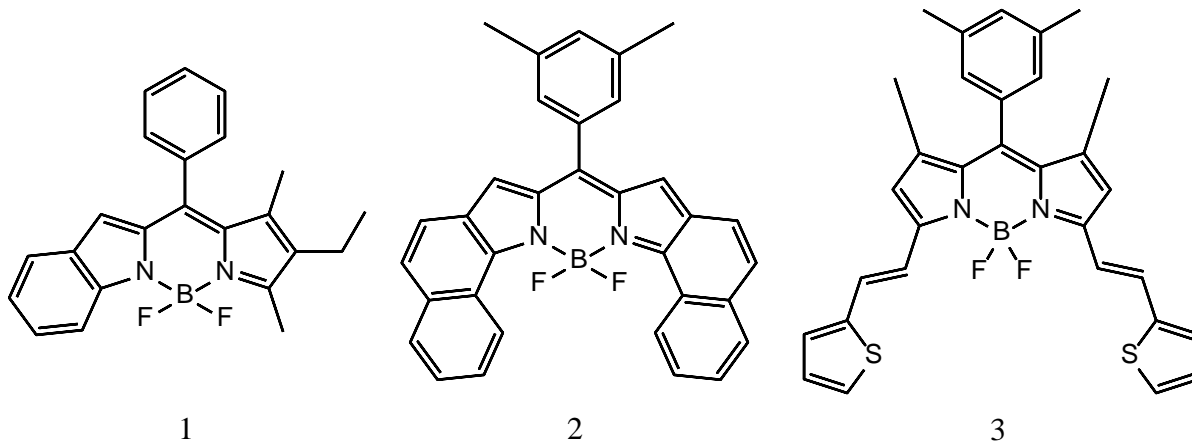


Рис. Объекты исследования

СОВМЕСТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ И КАРКАСНЫХ СПИРТОВ В СЕРНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

Студентка 4 курса Шишкина М.С.

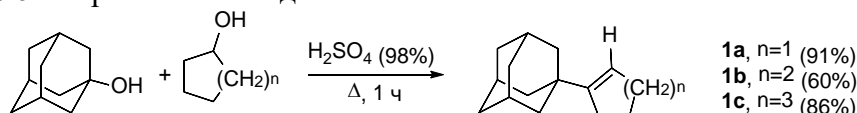
Руководитель к.х.н., доцент Баймуратов М.Р.

Самарский государственный технический университет

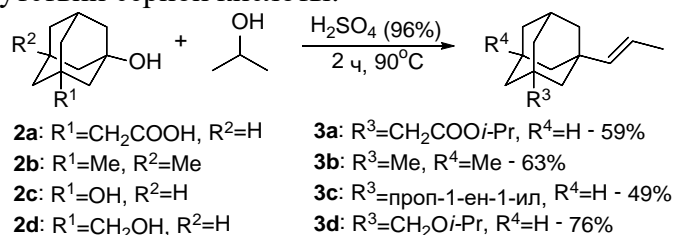
wildhedgehog-m223@yandex.ru

Алкены являются важными строительными блоками в органическом синтезе. Одна из наиболее интересных и мало изученных групп соединений – олефины, содержащие адамантановый фрагмент. Присутствие объемного адамантанового фрагмента в молекулах непредельных соединений может оказать определенное влияние на их свойства. Поиск путей синтеза функционально замещенных каркасных соединений представляет собой важную задачу, поэтому возникает необходимость поиска новых методов функционализации каркасных структур.

В результате алкенилирования 1-адамантанола циклическими вторичными спиртами C5-C7 в присутствии серной кислоты были выделены индивидуальные адамантансодержащие циклоалкены **1a-c** с хорошими выходами.



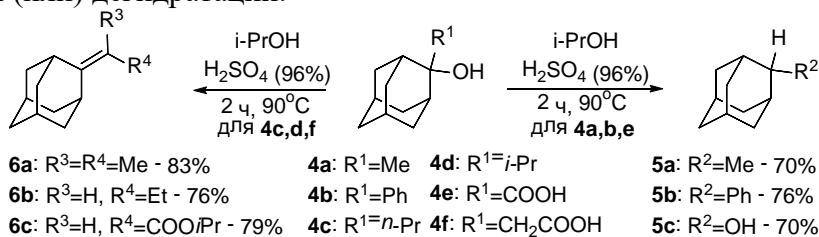
Также были исследованы реакции различных 3,5-замещенных адамантанолов с изопропанолом в присутствии серной кислоты.



2a: R¹=CH₂COOH, R²=H
2b: R¹=Me, R²=Me
2c: R¹=OH, R²=H
2d: R¹=CH₂OH, R²=H

3a: R³=CH₂COO*i*-Pr, R⁴=H - 59%
3b: R³=Me, R⁴=Me - 63%
3c: R³=проп-1-ен-1-ил, R⁴=H - 49%
3d: R³=CH₂O*i*-Pr, R⁴=H - 76%

С целью получения 2-алкенилаадамантанов нами была исследована реакция 2-алкилаадамантанолов-2 с изопропанолом в присутствии серной кислоты. Однако, в результате реакций продуктов алкенилирования не наблюдалось, были выделены продукты восстановления и (или) дегидратации.



6a: R³=R⁴=Me - 83% **4a:** R¹=Me **4d:** R¹=*i*-Pr **5a:** R²=Me - 70%
6b: R³=H, R⁴=Et - 76% **4b:** R¹=Ph **4e:** R¹=COOH **5b:** R²=Ph - 76%
6c: R³=H, R⁴=COO*i*Pr - 79% **4c:** R¹=*n*-Pr **4f:** R¹=CH₂COOH **5c:** R²=OH - 70%

Реакция гомоадамантанола-1 в аналогичных условиях приводит к гомоадамантану с выходом 71%. Вероятно, данные реакции протекают через образование соответствующих 2-адамантильного или гомоадамантильного карбкатиона, которые стабилизируются протоном, образующимся при окислении изопропанола в ацетон.

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 19-73-00311.

СИНТЕЗ ДВОЙНЫХ NO-ДОНОРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМБИНАЦИИ ФУРОКСАНОВОГО ЦИКЛА С ПИРИДАЗИНДИ-N-ОКСИДНЫМ И СИДНОНИМИНОВЫМ ФРАГМЕНТАМИ

Студент 3 курса Шуваев А.Д.

Руководитель аспирант Жилин Е.С.

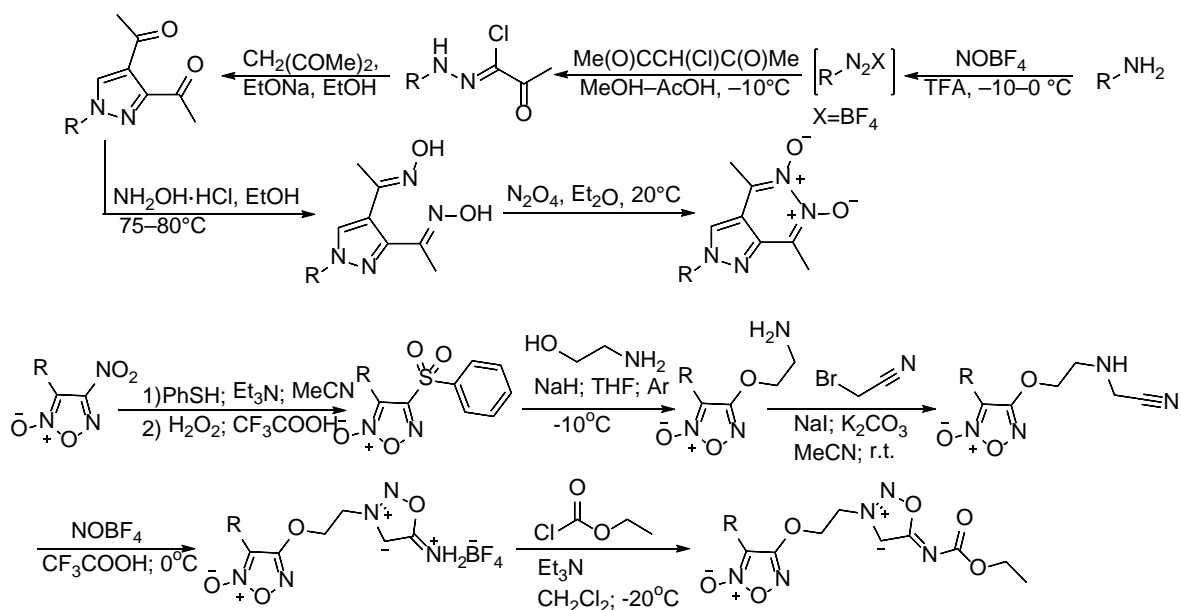
Институт органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

aleksandrbrauer17@gmail.com

В настоящее время в медицине используются экзогенные доноры оксида азота (NO), высвобождающие определённое количество NO. Наиболее известным NO-донорным препаратом является нитроглицерин. Однако из-за возникновения в организме нитратной толерантности при применении нитроглицерина и других подобных соединений исследуются другие представители NO-доноров, лишённые этого недостатка. В синтезе таких веществ все чаще используется метод создания новых структур путем молекулярной гибридизации различных соединений с известной фармакологической активностью.

В ходе нашего эксперимента был разработан метод получения двух типов структур, включающих два структурных фрагмента, способных к высвобождению NO в биологических средах: 3,4,7-триметил-2-(2-оксид-1,2,5-оксадиазол-4-ил)-2H-пиразоло[3,4-d]пиридазин-5,6-диоксидов и 5-((этоксикарбонил)имино)-3-(2-((2-оксид-1,2,5-оксадиазол-4-ил)окси)этил)-1,2,3-оксадиазолов. Оба метода состоят из пяти последовательных стадий, начинающихся с доступных 4-амино- и 4-нитрофуроксанов.



По результатам выполненной работы была опубликована работа [1].

Литература

1. A. Kulikov, M. Epishina, E. Zhilin, A. Shuvaev, L.Fershtat, N. Makhova, *Mendeleev Comm.* **2021**, 31, 42.

СИНТЕЗ ХИНОКСАЛИНОВЫХ Д- π -А НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ

Студент 4 курса Шустиков А.А.

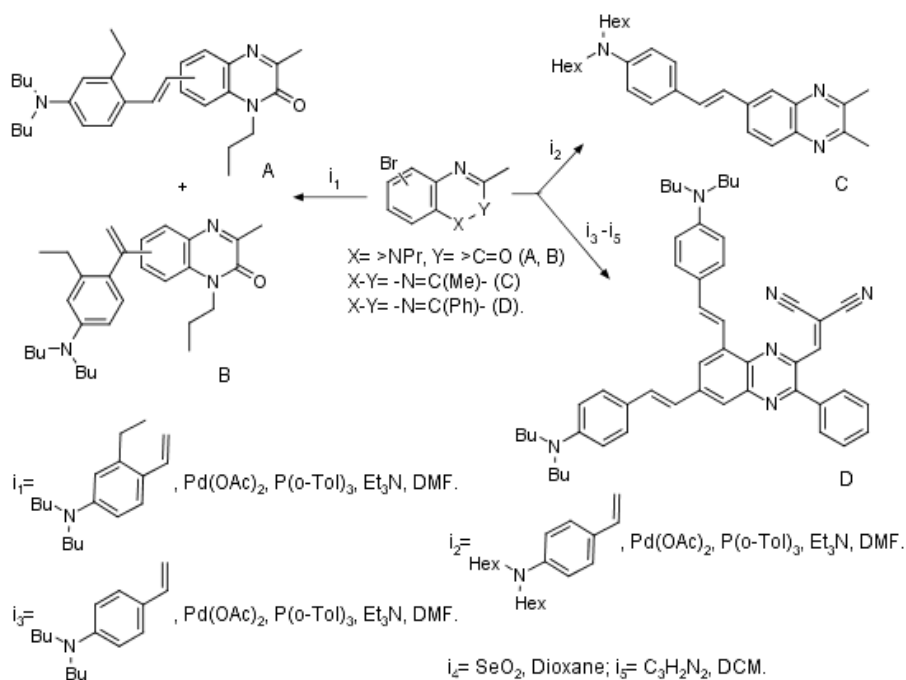
Руководитель доктор химических наук Калинин А.А.

Химический институт им. А.М.Бутлерова, ИОФХ им. А.Е. Арбузова
shuustikov@gmail.com

При получении полимерных пленок, содержащих хромофоры, одной из проблем является агрегация молекул. Соединения с большим дипольным моментом и отсутствием объёмных заместителей склонны к антипараллельной или отрицательной агрегации (голова к хвосту) в полимерной матрице, что приводит к снижению желаемых свойств материала.

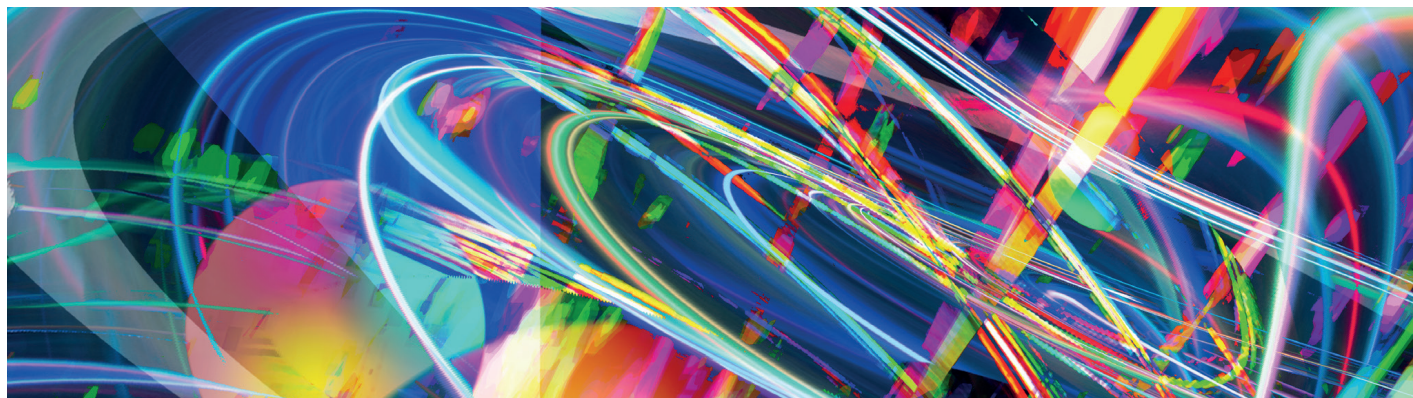
Целью работы является получение нелинейно-оптических хромофоров с изолирующей группой в N,N-диалкиланилиновом заместителе и хиноксалиновом гетероцикле. Основная идея заключается в создании мало агрегирующих молекул, либо агрегирующих в большинстве случаев «голова к голове».

На основе теоретических расчетов (DFT с M06-2X) [1] предложено введение этильного заместителя в анилиновый (донорный) фрагмент хромофора, что и было сделано в настоящей работе. Так же получен хромофор с двумя стирильными заместителями в бензо-положении хиноксалина. В последнем примере один из заместителей усиливает существующий « π -стэкинг» – взаимную ориентацию хромофоров в молекулярном кристалле и в полимерной матрице.



Литература

1. O.D. Fominykh, A.A. Kalinin, A.V. Sharipova, A.I. Levitskaya, M.Yu. Balakina, *Computational Materials Science*.**2020**, 183, 109900.



НОМИНАЦИЯ 1
ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Секция:
**«Неорганическая химия
и материаловедени»**



АЦЕТИЛКАРБАМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БРОМИДОВ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНОИДОВ. ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ,

Студент 4 курса Акулинин П. В.

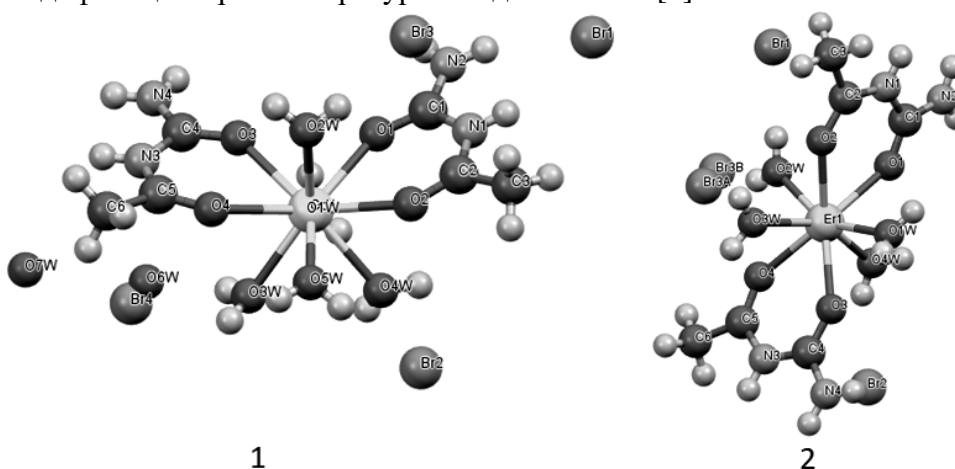
Руководитель доктор химических наук профессор Савинкина Е. В.

РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М. В. Ломоносова

p.akulinin@inbox.ru

В работе приведены результаты рентгеноструктурного анализа кристаллических комплексов бромидов Nd, Sm, Gd, Dy, Ho и Er с ацетилкарбамидом (AcUr).

Ранее на основе методов элементного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа показано, что аналогичные соединения лантаноидов (а также Y и La), содержащие внешнесферные хлорид-ионы, образуют два полиморфных ряда кристаллов одноядерных комплексов, различающихся координационными числами: $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) и $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Lu}, \text{Y}$), имеющих полиморфные модификации при температурах жидкого азота [1].



Катионы $[\text{Gd}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ (1) и $[\text{Er}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ (2) по результатам рентгеноструктурного анализа.

В работе установлено, что комплексы бромидов Nd, Sm и Gd содержат частицы $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}$), а эрбия – $[\text{Er}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$. Комплексы Dy и Ho, элементов, занимающих промежуточное положение между гадолинием и эрбием в Периодической системе, включают катионы $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ и $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$) в соотношении 1 : 3. Взаимное расположение лигандов в комплексе Er отличается от такового в комплексах Dy и Ho. AcUr во всех комплексах координирован бидентантно, через кислород. Пространственная группа комплексов Sm (296 К), Nd (296 К), Gd, Dy и Ho – $C2/c$, сингония моноклинная, Er – $Pbca$, сингония орторомбическая. При 100 К обнаружены полиморфные модификации комплексов Nd и Sm ($P2_1$, сингония моноклинная). Соединениям соответствуют следующие формулы, показывающие соотношение « $\text{LnBr}_3 : \text{AcUr} : \text{H}_2\text{O}$ »: $\text{LnBr}_3 \cdot 2\text{AcUr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}$), $\text{LnBr}_3 \cdot 2\text{AcUr} \cdot 5.25\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$), и $\text{ErBr}_3 \cdot 2\text{AcUr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ соответственно (в комплексах Nd, Gd, Sm, Dy, и Ho имеется внешнесферная вода). Результаты в целом коррелируют с данными, полученными в [1] для хлоридных соединений.

Литература

1. A.S. Isbjakowa et al. *Journ of Mol. Str.* **2020**, 1201, 2.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА (g-C₃N₄), ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ЕГО ОСНОВЕ

Студент 2 курса Артамонов К.А.¹

Руководители: аспирант Козлов Д.А.², доцент к.х.н. Гаршев А.В.³

МГУ им. М.В. Ломоносова^{1,2}, факультет наук о материалах³, химический факультет
kartamluck@mail.ru

В настоящее время активно ведется исследование систем на основе нового перспективного фотокатализатора – графитоподобного нитрида углерода (g-C₃N₄). Преимущества этого материала перед другими полупроводниковыми фотокатализаторами заключается в том, что он имеет меньшую ширину запрещенной зоны, а также, благодаря подходящему расположению валентной зоны и зоны проводимости, способен вступать в такие важнейшие реакции, как разложение воды, восстановление углекислого газа и окисление различных загрязнителей [1].

Однако этот материал имеет ряд недостатков, таких как высокая скорость рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок, недостаточное поглощение видимого диапазона и малая площадь поверхности. Поэтому исследования продолжают в направлении разработки методов модификации материала. При исследовании g-C₃N₄, допированного ионами щелочных металлов, было обнаружено формирование структур полигептазинимида и политриазинимида. Полигептазинимида демонстрируют высокую фотокаталитическую активность в реакции выделения водорода при облучении видимым светом [2].

Тем не менее, подобные структуры и допированный графитоподобный нитрид углерода образуются в схожих условиях. Поэтому актуальным является определение влияния параметров синтеза на фазовый состав получаемых образцов. Таким образом, целью нашей работы стал синтез и исследование графитоподобного нитрида углерода, допированного ионами щелочных металлов, и поликристаллических структур на его основе.

В ходе работы были получены и исследованы образцы графитоподобного нитрида углерода (g-C₃N₄), допированного ионами лития и калия, а также структуры полигептазинимида и политриазинимида. Было показано, что при синтезе в расплаве хлоридов калия и лития при небольшой доле хлоридов образуются как полигептазинимид, так и политриазинимид. Увеличение же доли хлоридов приводит к стабилизации только политриазинимидной структуры. При увеличении времени отжига, напротив, доля фазы полигептазинимида увеличивается.

Литература

1. Wen J. et al., *Appl. Surf. Sci.* **2017**. Vol. 391. P. 72–123.
2. Dontsova D. et al., *Chem. Mater.* **2015**. Vol. 27, № 15. P. 5170–5179.

КОМБИНИРОВАННЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ТИПА LTA

Студентка 3 курса Афанасьева Е.Е.

Руководитель профессор Гордина Н.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет
katyaafaf@mail.ru

Цеолитные мембраны получили широкое применение благодаря возможности разделения смесей на молекулярном уровне, кроме того они устойчивы как термически, так и по отношению к органическим растворителям. Мембраны на основе низкомолекулярных цеолитов занимают особое место. Они имеют размер полостей в цеолитном каркасе от 3 до 5 Å, что позволяет разделять на молекулярном уровне как смеси легких газов, так и смеси воды с органическими веществами (например, спиртами).

Целью настоящей работы является исследование влияния различных комбинаций предобработки исходного сырья и дальнейшей кристаллизации на синтез цеолитных мембран типа LTA из метакаолина, а также изучение свойств полученных мембран для процесса первапорации смеси этанол/вода.

В ходе работы был проведен сравнительный анализ использования комбинаций различных методов, как на стадии предварительной обработки исходного сырья, так и на стадии кристаллизации. При этом цеолитная мембрана типа LTA может быть получена посредством всех комбинаций различных методов, а именно: образец 1 – без предварительной обработки (БПО) суспензии и формирование кристаллической структуры при конвективном нагреве (ГТК); образец 2 – ультразвуковая обработка (УЗО) суспензии и ГТК; образец 3 – УЗО и микроволновая кристаллизация (СВЧ). Однако, в случае использования комбинации БПО и ГТК результаты показали низкое содержание кристаллической фазы в образце, в результате чего слой цеолитной мембраны в нем обладает рыхлой структурой. При совместном использовании УЗО и ГТК в цеолитных мембранах помимо цеолита LTA обнаруживаются также примеси фазы содалита. Именно комбинация УЗО и СВЧ позволяет получить цеолитную мембрану типа LTA с максимальным содержанием кристаллической фазы (95%).

Подробное изучение механизма образования цеолита на подложке в ходе комбинированного подхода с использованием ультразвуковой обработки и микроволновой кристаллизации показало, что после УЗО синтезируются алюминаты натрия кубической сингонии. Дальнейшая термическая обработка образца дает алюмосиликаты натрия кубической сингонии, а именно $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ и $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$. Было установлено, что алюмосиликаты натрия являются прекурсорами для синтеза мембраны на основе цеолита типа LTA, а дальнейшая СВЧ обработка в растворе NaOH 2M приводит к цеолитизации метакаолина и алюмосиликатов натрия.

Испытания мембран показывают, что наилучшие результаты в процессе первапорации смеси этанол/вода имеют мембраны, приготовленные с использованием УЗО и СВЧ, о чем свидетельствуют значения коэффициентов разделения (9949,0), концентрирования (1,175) и задержания (0,999). Эти результаты могут быть объяснены тем, что комбинация методов УЗО и СВЧ позволяют получить мембраны, которые не имеют нецеолитных пор, что увеличивает их разделяющую способность.

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

УЛУЧШЕНИЕ ФОТОСТАБИЛЬНОСТИ ГИБРИДНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ ПУТЕМ ПАССИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРОТОНИРОВАННОЙ 11-АМИНОУНДЕКАНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Студентка 2 курса Беликова Д.Е.

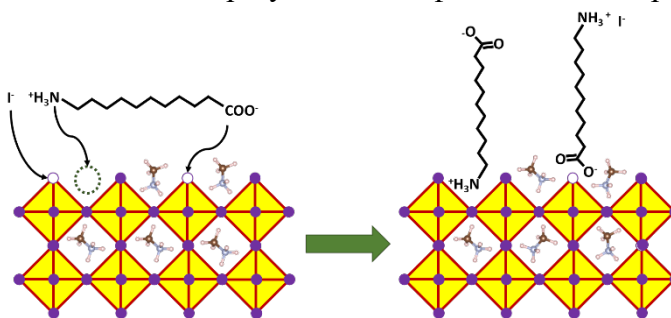
Руководитель н.с. Фатеев С.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах

belikova.daria123@gmail.com

Солнечные элементы на основе гибридных галогенидных перовскитов – быстроразвивающаяся область фотовольтаики. Так, рекордный КПД перовскитных солнечных элементов (СЭ) вырос с 3,8% в 2009 г. до 25,8% в 2020. Основным преимуществом перовскитных СЭ в сравнении с наиболее широко используемыми сегодня кремниевыми солнечными батареями является возможность получения светопоглощающего слоя перовскита доступными растворными методами. Однако нанесение перовскитного слоя из раствора сопряжено с образованием большого количества поверхностных дефектов, ухудшающих оптоэлектронные свойства материала и снижающих эффективность солнечных элементов.

В последние годы в большом количестве работ была показана так называемая стратегия «пассивации» поверхностных дефектов, заключающаяся в компенсации дефектов на поверхности перовскита с помощью различных алкиламмонийных галогенидов и позволяющая значительно увеличить КПД и стабильность перовскитных СЭ. Однако для большинства использованных катионов сравнительно небольшого размера возможна постепенная диффузия в объём слоя 3D перовскита, сопровождающаяся нарушением эффекта пассивации границ зёрен и ухудшением свойств материала. В связи с этим, актуальной задачей является поиск новых органических ионов, структура и размер которых не позволяет им мигрировать с интерфейса, а также изучение свойств образуемых ими фаз слоистых перовскитов.



В нашей работе в качестве пассивирующего агента была опробована протонированная 11-аминоундекановая кислота ($AUDA^+$). Было проведено комплексное исследование влияния условий нанесения алкиламмонийной соли 11-аминоундекановой кислоты на поверхность тонких пленок перовскита $MAPbI_3$ на их оптические свойства. Подбор оптимальных условий нанесения позволяет добиться значительного улучшения оптических свойств, а также фото- и термостабильности перовскита, при этом не происходит образования побочных поверхностных низкоразмерных фаз. В частности, удалось добиться пятикратного увеличения интенсивности фотолюминесценции и значительно более высоких времен жизни носителей заряда ($\tau_{sp}(MAPbI_3) = 21$ нс, $\tau_{sp}(\text{пассив.}) = 59,7$ нс) для пассивированных пленок по сравнению с необработанными. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения $AUDA^+$ в качестве пассивирующего агента в перовскитных солнечных элементах.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект 19-73-30022).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕОДИМА С ФЕНОКСИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Студентка 3 курса Домарева Н.П.

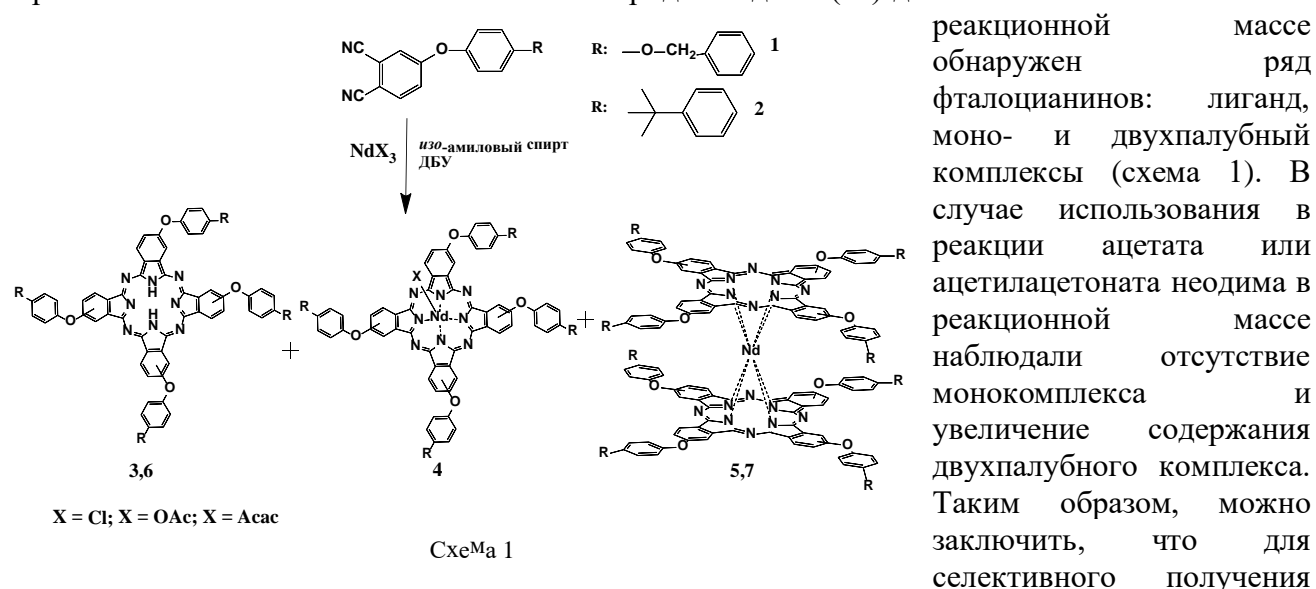
Руководитель м.н.с. Ботнарь А.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет.

domarevanat@gmail.com

Физико-химические свойства фталоцианиновых комплексов зависят от характера и природы периферического замещения. Например, введение феноксильных заместителей позволяет повысить растворимость и агрегационную устойчивость сэндвичевых структур. Поэтому целью данной работы является получение тетра-4-[(4-бензилокси) фенокси]- и тетра-4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианинов с неодимом и установление основных закономерностей процессов редокс-переходов для двухпалубных сэндвичевых комплексов в растворе при добавлении окислителя/восстановителя с использованием спектрофотометрического метода исследования.

При использовании в качестве темплата хлорида неодима (III) для синтеза комплексов **3–5** в



бис(тетра-4-[(4-бензилокси)фенокси]фталоцианин)неодима (**5**) следует использовать ацетат или ацетилацетонат неодима. При переходе к 4-(1-метил-1-фенилэтил) фенокси фталонитрилу (**2**) картина меняется. Так, синтез в данных условиях удалось осуществить только с хлоридом и ацетатом неодима. Зарегистрированные ЭСП для сэндвичевых двухпалубных структур демонстрируют не типичную картину, возможно вызванную присутствием двух форм: восстановленной «синей» и нейтрально-радикальной «зеленой». При титровании органическими N-донорными лигандами получили характерный вид спектра для анионной формы сэндвичевых макромолекул. ЭСП для дифталоцианинов в растворе толуола, где исключаются процессы, которые могут повлиять на состояние макроциклов в растворе, показывают наличие смеси, нейтрально-радикальной и восстановленной форм сэндвичевых макроциклов.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛИБДАТОВ ПРАЗЕОДИМА $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВАНАДИЕМ, НИОБИЕМ И ТАНТАЛОМ

Студент 3 курса Заболотный А.А.
 Руководитель Чебышев К.А.
Донецкий Национальный Университет
zabolotniy24032001@mail.ru

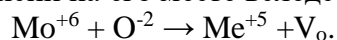
Молибдат празеодима $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($0 < \delta \leq 0.5$) со структурой флюорита обладает значительной электронно-ионной проводимостью, что открывает возможность его использования в качестве анодного материала в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Однако, величина электронной проводимости этого молибдата (~10%) недостаточна для практического применения. Для повышения электронной составляющей возможно модифицирование исходного соединения. При изоморфном замещении молибдена на ион с меньшим зарядом происходит компенсация заряда. Она может протекать как с удалением части кислорода из структуры и образованием вакансий на его месте, что приводит к снижению проводимости, так и с ростом общей проводимости за счет увеличения количества празеодима в степени окисления +4.

Целью данной работы является синтез и исследование молибдатов празеодима модифицированных ванадием, ниобием и танталом.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что после прокаливания при температуре 1100°C для систем $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{16+\delta}$ (Me=V, Nb, Ta) однофазные образцы с кубической структурой $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ получены в диапазонах до $x=1$; $x=1,2$ и $x=0,5$ соответственно. Дальнейшее увеличение содержания замещающего элемента в системах приводит к появлению рефлексов примесных фаз.

Параметр элементарной ячейки линейно уменьшается согласно правилу Вегарда в системах с ванадием и ниобием до $x=0,7$ и $x=1$ соответственно. При дальнейшем увеличении содержания допирующего элемента в этих системах параметр ячейки не изменяется, что может свидетельствовать об окончании замещения. Для системы $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{16+\delta}$ до $x=0,1$ параметр ячейки увеличивается. При дальнейшем повышении содержания тантала до $x=1$ параметр ячейки существенно не изменяется. Размерный фактор компенсирует влияние кислородной стехиометрии, поэтому параметр элементарной ячейки не изменяется.

На основании полученных результатов были установлены пределы и механизм изоморфного гетеровалентного замещения молибдена на ванадий, ниобий и тантал в системах $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{16+\delta}$. Замещение происходит с удалением кислорода из структуры и образованием вакансий на его месте вследствие компенсации заряда по схеме:



Определены зависимости параметра элементарной ячейки от количества допирующего элемента. Установлено, что определяющее значение в образовании твердых растворов имеют изменение кислородной стехиометрии и склонность замещающего элемента к тетраэдрической координации. В системе $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{16+\delta}$ исследованы электрофизические свойства.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРХЛОРАТОВ ЦИНКА(II) И МЕДИ(II) С НИКОТИНАМИДОМ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ

Студент 2 курса Каберник Н.С.

Руководитель доцент Рукк Н.С.

Институт Тонких Химических Технологий им. М. В. Ломоносова МИРЭА – Российский технологический университет
kabenik.nikita@yandex.ru

По данным Всемирной организации здравоохранения, смертность от злокачественных новообразований составляет около 13% от общей смертности [1]. Поэтому поиск, дизайн, разработка и исследование новых противоопухолевых препаратов на основе комплексных соединений переходных металлов, как возможной альтернативы уже применяемым в медицинской практике соединениям платины, имеющим ряд побочных эффектов, весьма актуальны [2,3].

Цель настоящей работы – синтез и изучение комплексов перхлоратов цинка(II) и меди(II) с никотинамидом, а также сравнение цитотоксического действия полученных комплексов.

Соединения $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ (1) и $[Cu(Nia)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (2) были синтезированы из перхлоратов цинка(II) и меди(II) и никотинамида. Полученные комплексы были охарактеризованы методами химического и элементного анализов, РФА, РСА, ИК- и ESI-спектроскопии. В комплексном катионе (1) атом Zn находится в центре несколько искаженного октаэдра, образованного двумя атомами азота молекул никотинамида, находящихся в *транс*-положении, и атомами кислорода четырех молекул воды, тогда как комплексный катион (2) имеет плоскоквадратное строение, причем два атома азота лиганда и два атома кислорода молекул воды находятся в *транс*-положении. Цитотоксическую активность полученных соединений изучали методом МТТ [4,5] на постнатальных стволовых клетках пульпы зуба человека (DPSC) и клеточной линии MCF-7 (аденокарциномы молочной железы).

Цитотоксичность соединений носит дозозависимый характер для обоих типов клеток. Сравнение цитотоксичности соединений (1) и (2) по отношению к MCF-7 демонстрирует несколько большую активность комплекса (2) в сравнении с соединением (1) при концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, тогда как воздействие полученных соединений на стволовые клетки человека практически одинаково.

Заключение. Осуществлен синтез и описание ранее не изученных комплексных соединений, исследована их цитотоксическая активность. Показано влияние плоскоквадратного строения комплексного катиона в соединении (2) и наличие перхлорат-ионов во внешней сфере на выживаемость обоих типов клеток.

Литература

1. J. Ferlay, I. Soerjomataram, R. Dikshit et al., *Int J Cancer*, **2015**, 136(5), E359-E386.
2. U. Ndagi, N. Mhlongo, M. E. Soliman, *Drug Design Development and Therapy*, **2017**, 11, 599-616.
3. D. R. Boer, A. Canals, M. Coll, *J Chem Soc, Dalton Trans*, **2009**, 38, 399-414.
4. K. M. Deo, B. J. Pages, D. L. Ang et al., *Int J Mol Sci*, **2016**, 17(11), 1818, 1-17.
5. R. A. Poltavtseva, Yu. A. Nikonova, I. I. Selezneva et al., *Mesenchymal, Bull Exp Biol Med*, **2014**, 158, 164-169.

СИНТЕЗ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР СО СВОЙСТВАМИ ОПТИЧЕСКОГО МИКРОРЕЗОНАТОРА И ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Студент 2 курса Капелюшников А.С.

Руководитель к.х.н. Кушнир С.Е.

МГУ им. М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах

K123a2013@yandex.ru

Анодный оксид алюминия – материал в виде плёнки, получающийся при электрохимическом окислении алюминия. В кислых электролитах, частично растворяющих анодный оксид алюминия, образуются пористые плёнки. На основе пористых плёнок анодного оксида алюминия получают фотонные кристаллы. Важнейшим свойством фотонных кристаллов является фотонная запрещённая зона – диапазон длин волн, запрещённый для распространения фотонов в результате брэгговской дифракции. На основе фотонно-кристаллических материалов создают цветные долговечные покрытия, сенсоры для определения концентрации заданных веществ в жидкости или газе. Чаще такие структуры используют для подавления распространения излучения в некотором диапазоне.

При помощи анодирования можно создавать не только фотонные кристаллы, но и другие фотонно-кристаллические структуры. Например, в фотонном кристалле можно создать дефект, если во время анодирования сдвинуть фазу модуляции напряжения на полпериода. Получаемая таким образом структура имеет область резонансного пропускания и называется оптическим микрорезонатором.

Структуры с несколькими фотонными запрещёнными зонами создавались ранее, но до сих пор в литературе отсутствуют данные о получении фотонно-кристаллической гетероструктуры со свойствами фотонного кристалла и оптического микрорезонатора. Такая структура будет подавлять взаимодействие падающего излучения с веществом, заполняющим поры, в одном диапазоне спектра и усиливать в другом. Это свойство позволит создать источник света с узким спектральным диапазоном излучения.

Целью данной работы было получить фотонно-кристаллические гетероструктуры с несколькими ФЗЗ и оптическим микрорезонатором при помощи анодирования алюминия.

Анодирование отполированного высокочистого алюминия проводилось в 2 М H₂SO₄, при температуре 2 ± 1 °С в режиме модуляции напряжения (U) от длины оптического пути (L) с использованием синусоидального профиля:

$$U(L) = \frac{U_{\max} - U_{\min}}{2} \sin\left(\frac{4\pi L}{\lambda} + \varphi_0\right) + \frac{U_{\max} + U_{\min}}{2},$$

где U_{\max} , U_{\min} – верхняя (15 В) и нижняя (10 В) границы диапазона напряжений, соответственно, λ – положение минимума пропускания ФЗЗ или пика пропускания оптического микрорезонатора, φ_0 – сдвиг фазы.

Зависимость $U(L)$ задавалась как взвешенная сумма профилей анодирования, используемых для синтеза фотонного кристалла $\varphi_0 = \pi$ и оптического микрорезонатора ($\varphi_0 = \pi$, $L \leq \lambda/2 \times 100$; $\varphi_0 = 0$, $L > \lambda/2 \times 100$).

В ходе работы была получена фотонно-кристаллическая гетероструктура с двумя ФЗЗ на 598,7 и 708,6 нм (пропускание 27,0% и 35,7% соответственно) и оптическим микрорезонатором на 613,4 нм (добротность 47,8; пропускание 52,0%). Среднее пропускание вне зон 85,0%.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С 2-(ТОЗИЛАМИНО)-БЕНЗИЛИДЕН-(2-БЕНЗОТИАЗОЛ)-ГИДРАЗОНАМИ ДЛЯ OLED

Студент 2 курса Корников А.И.

Руководитель студентка 5 курса Целых Л.О.

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

andrey.kornikov@mail.ru

Технология OLED (Organic Light Emitting Diode – органический светодиод), повсеместно находящая применение в современных устройствах (смартфонах, планшетах, телевизорах нового поколения и т.п.), стремительно развивается. Одним из классов соединений, применяющихся в качестве эмиссионного слоя для OLED, являются координационные соединения лантаноидов. Благодаря особому электронному строению, ионы лантаноидов обладают уникальными оптическими свойствами, к которым можно отнести узкие полосы люминесценции, отсутствие зависимости положения полос люминесценции от координационного окружения, большие времена жизни и стоксов сдвиг. В сочетании с органическим лигандом, который способен обеспечить подвижность носителей заряда, это делает координационные соединения лантаноидов перспективными материалами для использования в OLED.

Особый интерес вызывают материалы, излучающие не в видимой, а в ближней инфракрасной области, поскольку ИК-OLED могут быть использованы, например, в биоанализе, биометрии, медицинской диагностике и др. Подходящим лантаноидом для использования в таких целях является иттербий, так как его полосы люминесценции лежат в ИК-области и удобны для детектирования. В качестве лигандов хорошо себя зарекомендовали основания Шиффа [1]. Несмотря на высокую энергию триплетного уровня лигандов, было показано, что они хорошо сенсibiliзируют ионную люминесценцию иттербия. Также координационные соединения с основаниями Шиффа обладают высокой растворимостью в некоторых полярных растворителях, что важно для нанесения материала в OLED из раствора.

В нашей работе были получены и исследованы координационные соединения иттербия YbL(HL) и гадолиния GdL(HL) с основанием Шиффа для тестирования в OLED и измерения энергии триплетного уровня соответственно. В качестве лиганда был выбран 2-тозиламино-бензилиден-(2-бензотиазол)-гидразон (Рис.) с целью увеличения электрон-транспортных свойств эмиссионных слоёв.

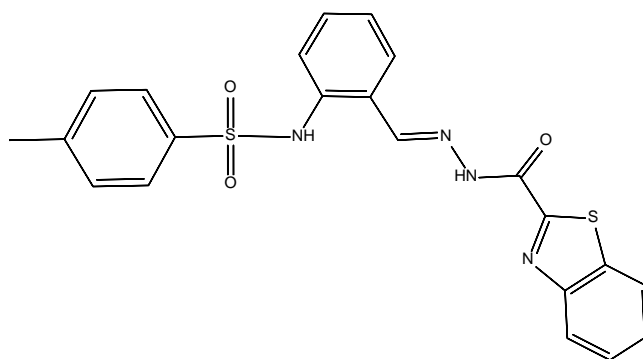


Рис. Структурная формула лиганда

Литература

1. A. Kovalenko et al., *Chem. Mater.*, 2019. 31, 3, 759–773.

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТЫ ЕВРОПИЯ В OLED

Студент 2 курса Кузнецов К.М.

Руководитель доктор химических наук Уточникова В.В.
 МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах
 kirillkuz210801@gmail.com

Одной из задач развития технологии органических светоизлучающих диодов (OLED) является повышение чистоты цвета. Этого можно добиться за счет использования в качестве материалов эмиссионных слоев координационных соединений (КС) лантанидов, так как они обладают узкими полосами люминесценции (до 10 нм). При этом нанесение эмиссионных слоев возможно из раствора, что позволяет значительно улучшить разрешение, а также снизить стоимость производства OLED, поэтому переход от технологически сложных и дорогих вакуумных процессов нанесения слоев к более дешевым растворным методам очень актуален. Тем не менее, на сегодняшний день лучшими показателями обладают OLED, в которых слои нанесены из газовой фазы, что делает выявление и устранение причин снижения характеристик OLED при переходе к растворным методам нанесения слоев актуальной задачей.

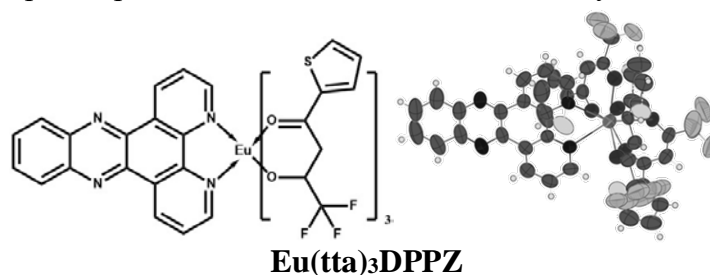


Рис. Комплекс европия, исследуемый в работе, и его структура

Таким образом, целью работы стали оптимизация OLED на основе КС лантанидов, а также определение влияния метода нанесения эмиссионных слоев на характеристики OLED. В качестве объекта исследования был выбран теноилтрифторацетонат европия с производным фенатролина (Рис.), так как он обладает эффективной люминесценцией и летуч, то есть может быть нанесен обоими методами.

Индивидуальность полученного комплекса $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$ была подтверждена методами РФА и РСА. Состав синтезированного комплекса определяли по совокупности данных термического анализа, ^1H ЯМР и ИК-спектроскопии. Показано, что $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$ обладает квантовым выходом в 1% и временем жизни 0.12 мс.

Для тестирования $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$ в OLED была создана серия диодов с гетероструктурой ИТО/PEDOT:PSS/poly-TPD/ $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$ (25 wt%):CBP/TPBi/LiF/Al, в которых эмиссионный слой наносился методами спин-коатинг (OLEDA) и вакуумного термического напыления (OLEDB). Максимальные яркости электролюминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$, нанесённого из раствора и методом сонапыления, составили 111 кд/м² при 17 В и 121 кд/м² при 22В, соответственно. При этом напряжение включения у диода OLED А, было ниже, чем у OLEDВ. Это указывает на преимущества именно растворного метода нанесения. В то же время из-за быстрой деградации OLEDA при больших напряжениях его яркость уступала яркости OLEDВ, который не деградировал до напряжения больше 22 В.

Таким образом, диод, в котором эмиссионный слой нанесен из раствора, превосходит по своим характеристикам газофазный аналог, который, однако, при высоком напряжении уступает из-за быстрой деградации.

АНТРАЦЕНАТЫ, АКРИДИНАТЫ И ПИРЕНАТЫ ИТТЕРБИЯ-НЕОДИМА: НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ ИК ЛЮМИНОФОРЫ И ОСНОВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ТЕРМОМЕТРА

Студентка 4 курса Орлова А.В.

Руководители: асп. Кожевникова В.Ю., д.х.н. Уточникова В.В.

МГУ им.М.В.Ломоносова, Химический факультет

lea.rosa.17@mail.ru

Измерение температуры движущихся, труднодоступных объектов, либо объектов небольшого размера требует бесконтактных, в том числе люминесцентных, методов термометрии. Один из наиболее активно изучаемых классов термометрических веществ для этой области – координационные соединения (КС) лантанидов. Они интересны высокой интенсивностью люминесценции, большими временами жизни и узкими эмиссионными полосами, приводящими к точному детектированию сигнала. Принцип работы люминесцентных термометров опирается на измерения зависимости от температуры различных фотофизических характеристик материала. Наибольшей точности измерений позволяет добиться использование в качестве температурно-зависимого параметра соотношения интенсивности полос различных ионов лантанидов, благодаря чему реализуется эффект «внутреннего стандарта».

На данный момент известно множество работ, посвященных гетерометаллическим соединениям лантанидов для люминесцентной термометрии, но почти все они описывают люминофоры видимого диапазона, сигнал которых значительно искажается на пути к датчику. При проведении измерений в живых тканях сигнал, не попадающий в «окно прозрачности», сложно детектировать. Выход из этой ситуации – использование ИК-излучателей, однако существует ряд проблем, связанных со сложностью поиска сенсibilизатора и большим количеством процессов гашения, которым подвергается ИК-излучающий ион. Таким образом, актуальной задачей является получение эффективных ИК-люминофоров для люминесцентной термометрии, что подразумевает повышение интенсивности и чувствительности температурнозависимого сигнала. Предлагается использование КС неодима-иттербия с 9-антраценат ионом, известным в качестве сенсibilизатора в OLED, а также двумя близкими лигандами: 9-акридинат-, и 1-пиренат-ионами, благодаря сопряженной ароматической системе обладающими эффективным поглощением и низким положением триплетного уровня.

Для обеспечения высокой интенсивности люминесценции важно минимизировать концентрационное гашение. Поэтому мы перешли к триметаллическим системам, где оптически-нейтральный ион гадолиния обеспечивает большее расстояние металл-металл. Среди полученных соединений яркой люминесценцией обоих ионов, изменяющейся при понижении температуры до 77К, обладали $\text{Yb}_{0.02}\text{Nd}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$, $\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ и $\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Gd}_{0.8}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Антраценат и пиренат, благодаря их высокой термической стабильности, подходят для исследований не только в низкотемпературном интервале, но и до 300°C. Несмотря на химическую стабильность, $\text{Yb}_{0.02}\text{Nd}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$ проявляет себя как термометр лишь до 130°C. Температурная чувствительность в описанном диапазоне оказывается равной 1.5%/К. В то же время, значение LIR для $\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ остаётся постоянным вплоть до 300 °C. Так как последний демонстрирует наиболее интенсивную люминесценцию, именно он стал первым объектом для исследований в физиологическом диапазоне, при этом его чувствительность достигала 2.7%/К.

СТРОЕНИЕ И ЭНЕРГЕТИКА КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРАЗИНА И ТЕТРА(1,2,5-ТИАДИАЗОЛО)ПОРФИРАЗИНА С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Студент 2 курса Рыжов И.В.

Руководитель к.х.н. Жабанов Ю.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
ryzhoff.ihor@yandex.ru*

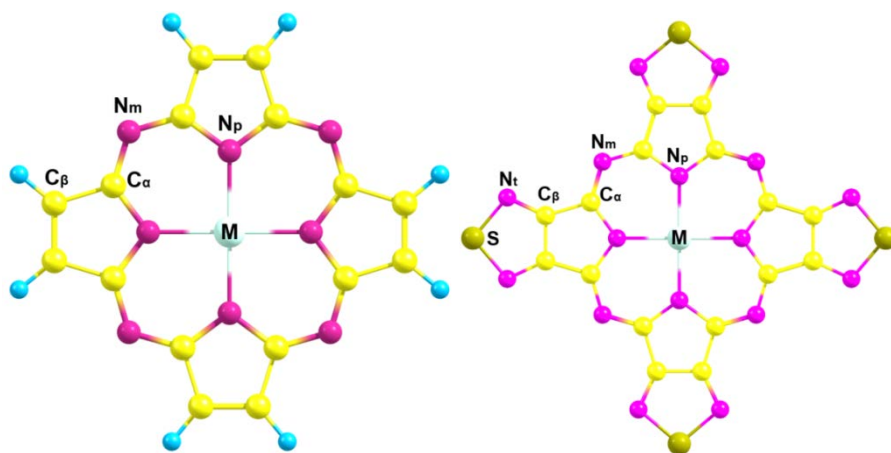
Влияние природы металла (Ca, Ni, Zn, Y, La, Lu) и лиганда (порфиразин или тиadiaзол-аннелированный порфиразин) на геометрию, электронную структуру, электронные и колебательные спектры поглощения макрогетероциклических комплексов было изучено с помощью расчетов методом DFT на уровне B3LYP/pcseg-2.

Также было проведено масс-спектрометрическое определение энтальпии сублимации соединений **H₂TTDPz** и **NiTTDPz** эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара.

Было показано, что полость лиганда может подстраиваться под размер центрального атома таким образом, что это приводит к искажению лиганда без изменения структуры периферии макроцикла. Установлено, что распределение электронной плотности в координационной полости комплексов металлов порфиразина и тетра(1,2,5-тиadiaзол)порфиразина незначительно зависит от природы лиганда и металла.

В случае комплексов с Ca, Ni и Zn замена лиганда **Pz** на **TTDPz** вызывает сильный батохромный сдвиг (~ 70 нм) Q-полосы как для Ca, так и для Zn-комплексов. Как это обычно происходит с металлическими комплексами порфиразина, Q-полоса может быть отнесена к почти чистому переходу типа Гоутермана.

Масс-спектрометрические исследования процессов сублимации соединений **H₂TTDPz** и **NiTTDPz** показывают, что данные соединения образуют устойчивые потоки частиц в интервале температур $T = 632-717$ К.



Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-00256).

РАЗРАБОТКА НОВОЙ УНИВЕРСАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК $V_{1-x}W_xO_2$ С Пониженной Температурой ПЕРЕХОДА ПП-М

Студент 2 курса Татаренко А.Ю.

Руководитель к.х.н. доц. Бойцова О.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

tatarenko.artem.H2O@yandex.ru

Понижение температуры фазового перехода в материалах на основе диоксида ванадия до комнатной может существенно расширить их область применения. Для этого часто используются два синтетических приема: рост пленок VO_2 на подложках, оказывающих растягивающее действие на связь V-V (TiO_2 (001) и др.) и легирование материалов пленок $VO_2(M_1)$ рядом химических элементов. На сегодняшний день вольфрам (W^{6+}) признан наиболее эффективным легирующим элементом для снижения температуры фазового перехода, примерно на 25-30 °C на 1 атомный % W.

Плётки диоксида ванадия (VO_2) могут быть получены рядом синтетических подходов, обеспечивающих строго контролируемые условия роста, например, химическое газофазное осаждение, золь-гель, магнетронное напыление и др. Такое требование к методам получения VO_2 возникает из-за высокой чувствительности электрических и оптических свойств материала к наличию примесей и кислородных дефектов. При этом, большинство известных методов не позволяют получать пленки диоксида ванадия высокого кристаллического совершенства или обладают плохой масштабируемостью. Поэтому поиск новых подходов к получению пленок VO_2 , в том числе с усовершенствованными функциональными свойствами, является актуальной задачей.

Целью данной работы является разработка химического подхода к получению текстурированных пленок $V_{1-x}W_xO_2$ с высокими электрическими характеристиками и также пониженной температурой перехода полупроводник-металл методом гидротермального синтеза с последующей термообработкой.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах с тефлоновыми вставками объемом 25 мл при температуре 180°C в течение 20 ч. В качестве подложек использовались подложки $\gamma-Al_2O_3$. Образцы подвергались двухступенчатой температурной обработке в инертной атмосфере с целью превращения диоксида ванадия в фазу $VO_2(M_1)$ и улучшения контактов между кристаллитами. Все полученные образцы исследовались методами индуктивно-связанной плазмы, рентгеноспектрального микроанализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. После отжига были исследованы электрические свойства полученных плёнок четырёхконтактным методом измерения электрического сопротивления.

В результате работы был предложен новый простой подход к получению тонких пленок $V_{1-x}W_xO_2/\gamma-Al_2O_3$ с использованием реакции гидролиза оксалатного комплекса ванадила в гидротермальных условиях. Предложенная методика имеет высокие перспективы масштабирования и создает прочную научную основу для разработки современных многофункциональных покрытий для энергоэффективных приложений. Полученные образцы демонстрируют существенное падение температуры перехода ПП-М с 68 до 32°C.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ БИОМАРКЕРЫ НА ОСНОВЕ ДИЦИАНОФЕНКСИЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ: ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ.

Студентка 3 курса Тонкова С.С.
Руководитель м.н.с. Ерзунов Д.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
tonkova2000@mail.ru*

Фталоцианины металлов проявляют перспективные химические и фотофизические свойства, как в индивидуальном состоянии, так и в составе композитов и гибридных материалов. В ходе данной работы был проведен синтез дицианофеноксизамещенных комплексов фталоцианина. В докладе представлены данные по изучению спектральных и флуоресцентных свойств соединений.

Комплексы с металлом были синтезированы методом темплатного сплавления соответствующего нитрила с ацетатом магния при температуре 190-195 °С в течение 30 минут. Безметалльные соединения получены путем кипячения металлофталоцианинов в концентрированной HCl (Рис.). Очищали соединения при помощи колоночной хроматографии на силикагеле М60, в качестве элюента использовали хлороформ.

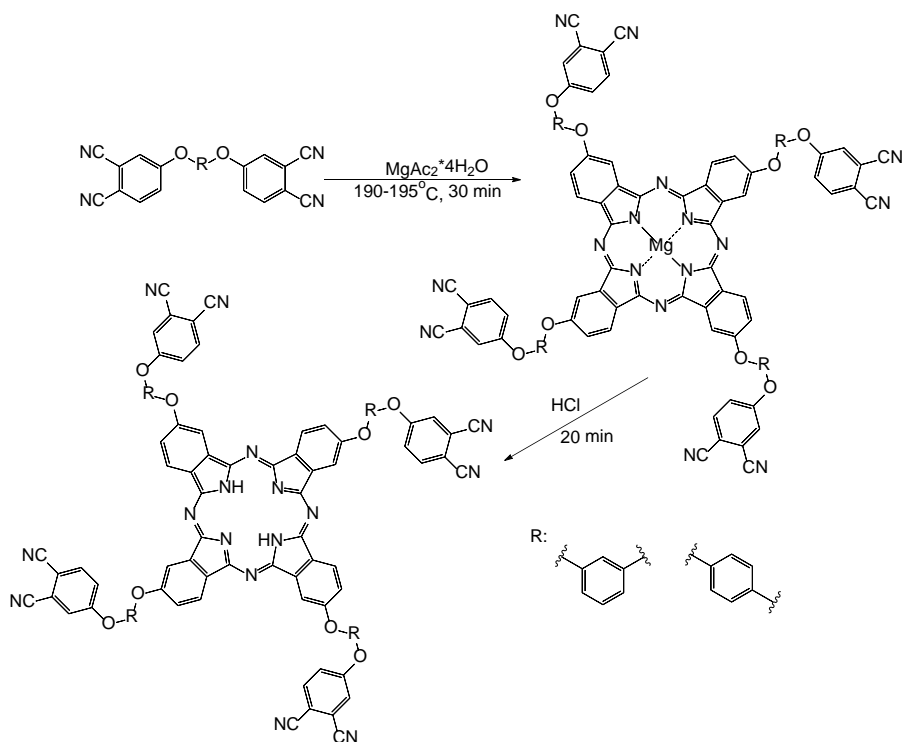


Рис. Схема синтеза комплексов фталоцианина.

Строение полученных комплексов подтверждали спектроскопическими методами ЯМР, ЭСП, ИК, масс-спектрометрии MALDI-TOF.

Изучены спектральные и флуоресцентные свойства фталоцианинов в различных органических соединениях. Обнаружено, что комплексы не агрегированы и обладают высокими квантовыми выходами флуоресценции.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект №17-73-20017.

**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА**

Студентка 2 курса Цымбалист И.Н.

Руководитель доцент Румянцев Р.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет

tsymbalist.iria@yandex.ru

Метанол является одним из важнейших по значению и масштабам производства продуктом, выпускаемым химической промышленностью с очень широким спектром применения. В настоящее время более 90 заводов по производству метанола по всему миру имеют общую производительность 110 млн. т. По прогнозу экспертов, к 2027 г. мировой спрос на метанол может достигнуть 135 млн. т, ежегодный рост составит около 5.5%. В настоящее время Россия является ведущим производителем метанола в мире, традиционно ориентированным на экспорт. Выпуск метанола в России по итогам 2017 г. составил 4,07 млн.т. В химической промышленности он используется в производстве различных продуктов органического синтеза: формальдегид, метилформиат, уксусная и муравьиная кислоты, амины, уротропин, смолы.

Механохимическая активация (МХА) как метод получения катализаторов является перспективным, более экологически чистым (так как отсутствуют стоки) по сравнению с традиционными методами, такими как осаждение и пропитка. Достоинствами механохимического метода по сравнению с традиционными являются относительно высокая производительность, возможность получения нанокompозитов, возможность получения более чистых порошков, одностадийность. Цель нашей работы – получение методом МХА и исследование свойств ZnO-CuO-Al₂O₃ каталитических систем для низкотемпературного синтеза метанола. Для получения CuO-ZnO-Al₂O₃ оксидной системы использовали нитраты меди Cu(NO₃)₂·3H₂O, цинка Zn(NO₃)₂·6H₂O, алюминия Al(NO₃)₃·9H₂O, карбонат аммония (NH₄)₂CO₃ и щавелевую кислоту H₂C₂O₄. Полученный катализатор предназначен для синтеза метанола из синтез-газа (H₂/CO₂/CO) при низких температурах (200-300 °C) и малых давлениях (5-10 МПа).

МХА осуществлялась в вибрационной ролико-кольцевой мельнице (VM-4). В работе использовались следующие методы анализа: рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, определение удельной поверхности по методу БЭТ.

В работе проведено комплексное исследование физико-химических характеристик CuO-ZnO-Al₂O₃ катализатора синтеза метанола. Этот катализатор состоит из фаз CuO со структурой тенорита, ZnO со структурой цинкита, Al₂O₃ со структурой корунда, а также графита, вводимого в катализатор для улучшения его формуемости при таблетировании. Показано, что катализатор обладает развитой мезопористой структурой с размером пор от 3-30 нм и с суммарным объемом пор, равным 0.085 см³/г. Наибольшая площадь удельной поверхности составляет 52,84 ± 0.5 м²/г. Результаты выполненной работы могут быть использованы при разработке новых, более эффективных катализаторов для процесса синтеза метанола.

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

СИНТЕЗ СЛОИСТОГО ГИДРОКСОХЛОРИДА ЕВРОПИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСИДА ПРОПИЛЕНА

Студентка 2 курса Шейченко Е.Д.

Руководитель Япрынцева А.Д.

Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

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

kseterina@yandex.ru

Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) – новый класс слоистых ионообменных неорганических материалов, интерес к которым связан с возможностью сочетать специфические свойства лантанидов и интеркалированных анионов. Так, интеркаляция бензолкарбоксилат-анионов в слоистый гидроксид европия приводит к сенсibilизации люминесценции Eu^{3+} . Осаждение слоистых гидроксидов РЗЭ в водных средах проводят двумя способами: сильными щелочами и медленно гидролизующимися азотсодержащими органическими соединениями (гексаметилентетрамин, мочевины и меланины). Использование последних позволяет лучше контролировать состав и микроструктуру формирующихся СГ РЗЭ по сравнению с осаждением сильными щелочами, но использование таких осадителей зачастую требует гидротермальной обработки и приводит к образованию примесей. Оксид пропилен является подщелачивающим реагентом, который уже при комнатной температуре гидролизует с заметной скоростью и не требует гидротермальной обработки. Недавно он был применен для синтеза слоистых двойных гидроксидов – ближайших структурных аналогов слоистых гидроксидов РЗЭ.

Целью данной работы стала разработка нового метода синтеза слоистого гидроксохлорида европия в присутствии оксида пропилен. На рисунке приведена общая схема работы.

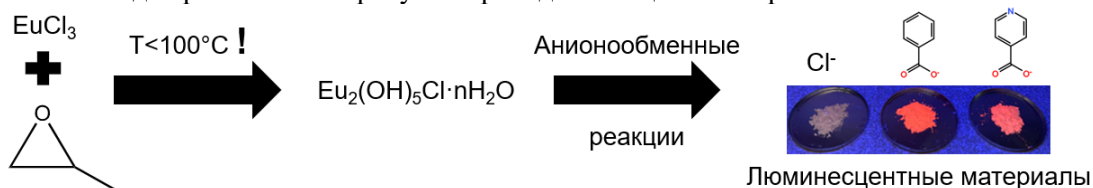


Рис. Схема нового метода синтеза слоистого гидроксохлорида европия и получения люминесцентных материалов на его основе.

Разработан новый метод синтеза слоистого гидроксохлорида европия, основанный на гидролизе хлорида европия в присутствии оксида пропилен. Разработанный метод синтеза позволяет получать слоистые гидроксохлориды РЗЭ с количественным выходом при температурах до 100 °С. Проанализировано влияние температуры на выход и состав продуктов гидролиза хлорида европия в присутствии оксида пропилен. Гидролиз оксида пропилен в присутствии хлорида европия можно разделить на две стадии, первой из которых соответствует рост pH реакционной смеси за счёт образования гидроксил-анионов, а второй уменьшению pH за счёт закисления реакционных смесей из-за гидролиза хлорпропанола с образованием протона.

Показано, что полученный слоистый гидроксохлорид европия обладает выраженными анионообменными свойствами. Впервые в слоистые гидроксиды РЗЭ был интеркалирован изоникотинат-анион. Показано, что интеркаляция бензоат- и изоникотинат-анионов в межслоевое пространство слоистого гидроксида европия приводит к сенсibilизации люминесценции Eu^{3+} .

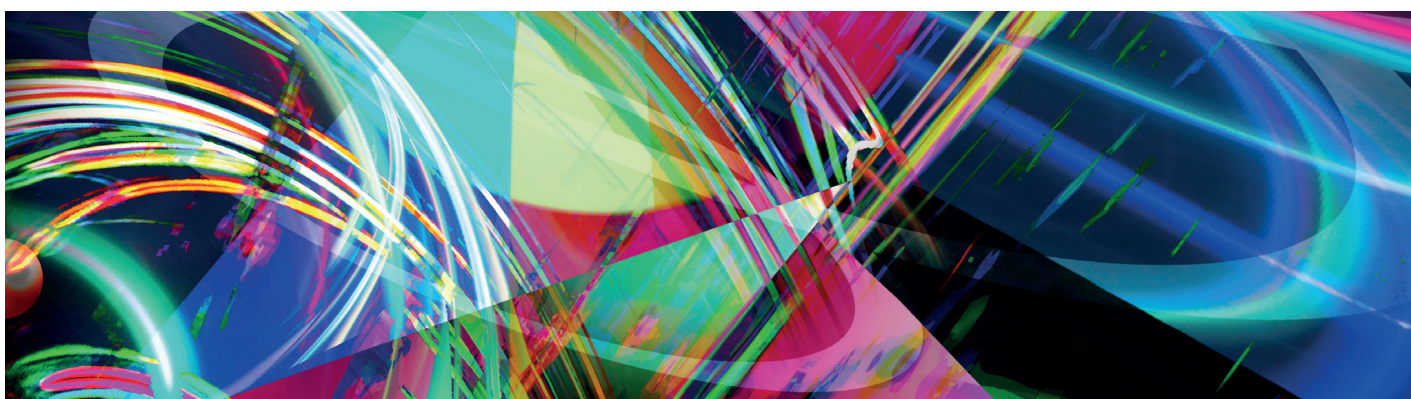


НОМИНАЦИЯ 2

ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Секция:

**«Технология биологически
активных соединений»**



МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ КАК ОБЪЕКТЫ, ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Студентка 1 курса магистратуры Алистер Д.А.

Руководитель доктор химических наук Усачёва Т.Р.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
matchoaa@mail.ru*

Современное сельское хозяйство невозможно без использования удобрений, однако они способны оказывать негативное действие на почвенную экосистему в силу несовершенства их свойств и химического состава. В связи с этим перспективна разработка наночастиц, улучшающих свойства существующих удобрений и снижающих их токсичное воздействие на почву.

Современные нанотехнологии на основе капсулирования гидрофобных биомолекул циклодекстринами (CD) уже нашли применение в фармацевтике, в производстве продуктов питания и косметических средств. Уникальные солюбилизующие свойства CD могут быть использованы и в агропромышленном комплексе, поскольку CD позволяют увеличить растворимость и пролонгировать биодоступность гидрофобных биологически активных молекул, проникающих из почвы в корневую систему культивируемых растений, повышая тем самым темпы их роста. Бензойная кислота (БК) может рассматриваться как структурная единица природных полифенолов, используемых в качестве удобрений. β -Циклодекстрин (β -CD) и БК коммерчески доступны для применения в широких промышленных масштабах.

В связи с этим в нашей работе изучена эффективность процесса образования молекулярного комплекса БК с β -CD в водно-органических средах. Критериями эффективности процессов капсулирования являются термодинамические параметры межмолекулярного связывания: устойчивость комплексов, изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии комплексообразования.

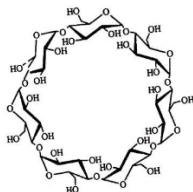
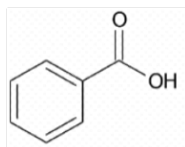


Рис. 1. Структурная формула БК и β -CD.

Термодинамические параметры ($\lg K$, $\Delta_r H$, $\Delta_r G$, $T\Delta_r S$) реакции образования молекулярного комплекса включения β -CD с БК ([БК β -CD]) определены в растворителях H_2O -EtOH переменного состава. Установлено, что увеличение концентрации EtOH в растворителе приводит к уменьшению устойчивости комплекса [БК β -CD] и к

росту экзотермичности реакции его образования. Анализ сольватационных вкладов реагентов показал, что изменение в сольватном состоянии БК является ключевым фактором в $\Delta_r G$: усиление сольватации БК приводит к уменьшению устойчивости [БК β -CD] при переходе от воды к растворителям H_2O -EtOH. Комплексы БК и β -CD были синтезированы в растворителях H_2O -EtOH с различными концентрациями EtOH $X_{(EtOH)} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$ и 0.24 мольных долей EtOH (м.д.) и выделены в твёрдом состоянии. Выход [БК β -CD] максимален при $X_{(EtOH)} = 0.10$ м.д.

Результаты работы позволяют предположить перспективность использования водно-органических сред для синтеза наночастиц CD с БК и её производными, что позволит улучшить состав удобрений, содержащих фульвокислоты, облегчить поступление питательных веществ в растения, увеличить развитие корневой системы.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛА КАК СУБСТРАТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Студентка 4 курса Барсукова А.Д.

Руководитель доцент Спатлова Л.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

nastyabarss@mail.ru

Поиск новых классов биологически активных веществ является важнейшей задачей органической химии. Среди соединений, имеющих в своей структуре циклы, немалый интерес представляют бензофуроксан и его производные. Они, согласно литературным данным, обладают высокой биологической активностью, а также низкой токсичностью. Поэтому их изучение весьма актуально. Известно, что представители фуроксанового класса способны проявлять акарицидную, фунгицидную и бактерицидную активности.

Целью работы является разработка синтеза нитробензофуроксанов из производных фенола. По литературным данным полигидроксипроизводные бензола способны к фенол-диеновой таутомерии, которая заключается в том, что между фенольной и хиноидной группами устанавливается равновесие. Накопление гидроксильных групп в ароматическом ядре приводит к уменьшению разницы в энергиях стабилизации кетонных и енольных форм и благоприятно влияет на возможности появления таутомерии. Нитрогруппы также склонны к таутомерии. Нитросоединения находятся в равновесии с обладающей сильными кислотными свойствами аци-нитроформой (нитроновые кислоты). Таким образом, благодаря NO_2 -группам стифниновая кислота может вступать в реакции замещения с гидроксиламином, образуя оксимы.

Как известно из литературных источников, для того, чтобы было возможным образование бензофуроксана, наличия оксимной группировки недостаточно. Необходимо, чтобы нитрогруппа находилась в аци-форме. Для циклизации необходима именно свободная аци-форма, поскольку раствор ее соли не образует фуроксанового соединения. Для этого нитрооксим был растворен в водном щелочном растворе, а затем его подкислили. В результате образовался фуроксановый цикл.

Разработана технология получения нитробензофуроксанов из 2,4,6-тринитрорезорцина и 2,4,6-тринитрофлороглюцина с использованием гидроксиламина без выделения полупродуктов.

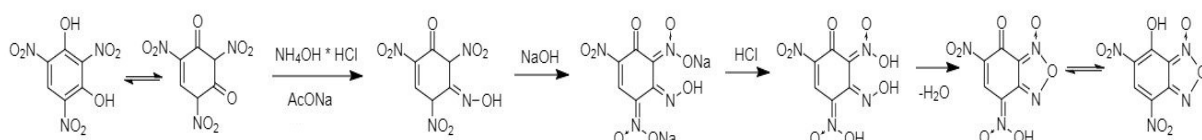


Схема получения 7-окси-4,6-динитробензофуроксана

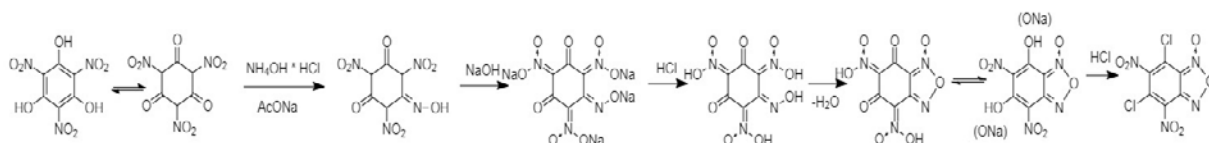


Схема синтеза 5,7-дихлор-4,6-динитробензофуроксана

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТИОННЫХ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Студентка 4 курса Бортневская Ю.С.
Руководитель профессор Брагина Н.А.
РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова
Bortnevskaja2000@yandex.ru

Антимикробная фотодинамическая терапия (АФДТ) является одним из многообещающих методов борьбы с заболеваниями, вызванными микроорганизмами различной природы. Этот перспективный инструмент можно рассматривать как альтернативу стандартным терапевтическим методам лечения инфекционных поражений в эпоху увеличения резистентности микроорганизмов к антибиотикам [1].

Действие АФДТ основано на использовании фотосенсибилизатора (ФС), который при облучении светом соответствующей длины волны генерирует цитотоксические активные формы кислорода (АФК), вызывающие окислительный стресс в клеточных мишенях. В качестве фотосенсибилизирующих агентов в АФДТ хорошо зарекомендовали себя синтетические порфириновые структуры [2]. Однако поиск более эффективных ФС продолжается. Перспективными соединениями являются катионные мезо-арилпорфирины.

Наша работа посвящена синтезу симметричных порфиринов с терминальными пиридилными группами, отделенными от макроцикла алифатическими спейсерами из двух, пяти и десяти метиленовых звеньев, а также их цинковых металлокомплексов. Для полученных ФС были проведены исследования фотофизических свойств, изучено агрегационное поведение в водно-органических средах.

Биологические испытания включали изучение антибактериальной активности полученных соединений в отношении суспензии и биопленок *S.aureus* и *E.coli* в отсутствие светового воздействия и при облучении бактерий светом. Эксперименты *in vitro* показали, что соединения сильно ингибируют рост грамположительных бактерий *S.aureus* как без облучения светом, так и при световом воздействии. По отношению к *E.coli* эффективность полученных ФС оказалась несколько ниже и 100% ингибирование в исследуемом диапазоне концентраций достигнуто не было.

Литература

1. Н. Mahmoudi, *Lasers Med. Sci.* **2018**, 9, 3.
2. A. Wiehe, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, 18, 11.

АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ, ПРЕДСТАВЛЕННЫХ НА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ РЫНКЕ ДОНБАССА

Студентка 3 курса Войтович А.А,

Руководители: преподаватель Виноградова Н.А. и доцент, к.фарм.н. Попович В.П.
Донецкий национальный медицинский университет им. М. Горького
voitovich.alina011200@yandex.ua

Область применения эфирных масел широка благодаря их разнообразной биологической активности [1]. К сожалению, достаточно часто встречается фальсификация эфирных масел, когда производители умышленно изменяют их состав. Применение поддельных масел опасно. Это обуславливает актуальность проверки качества эфирных масел различных фирм.

Цель нашей работы: оценить качество эфирных масел, представленных на фармацевтическом рынке Донбасса. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи: провести органолептический анализ эфирных масел; определить наличие примесей в исследуемых эфирных маслах; определить кислотное число для каждого масла для оценки его качества; определить эфирное число каждого масла для оценки его подлинности; сделать вывод о качестве анализируемых эфирных масел

Объекты исследования: эфирные масла лаванды, лимона, гвоздики, шалфея и бергамота (фирм «Натуральные масла» и «Сибирь намедойл»). Методы исследования: анализ литературы, органолептический анализ, титриметрические методы, статистическая обработка результатов. Результаты сравнили с требованиями нормативной документации [2, 3].

Результаты. Экспериментально было определено, что органолептические свойства масел гвоздики, лаванды и бергамота соответствуют норме. Для лимонного и шалфейного масел отмечена недостаточная устойчивость запаха. С помощью нитропруссидной реакции доказано наличие цитраля в масле лимона и бергамота, что подтверждает их подлинность. Практически во всех маслах обнаружены примеси жирных масел и сложных эфиров. Показатели растворимости масел гвоздики и шалфея имеют отклонения от нормы. Также следует отметить, что при растворении масла гвоздики фирмы «Натуральные масла» израсходовалось спирта выше нормы, и при растворении образовались жирные маслянистые пятна, что указывает на его недоброкачественность. Установлено, что кислотные числа масел гвоздики превышают норму, что может быть связано с неправильными условиями хранения. Кислотные числа масел лимона, шалфея и бергамота соответствуют требованиям. Выявлено, что эфирные числа масел лимона превышают норму, что может свидетельствовать о добавлении синтетических терпеноидов. Эфирные числа анализируемых масел гвоздики ниже нормы, что свидетельствует о разбавлении данных масел. Эфирное число масел бергамота, шалфея и лаванды соответствует норме. Таким образом, из всех исследуемых масел наиболее качественным оказались масла лаванды и бергамота.

Литература

1. В.С. Паштецкий, Н.В. Невкрытая. *Таврический вестник аграрной науки*, **2018**, № 1(13). С. 16 – 38.
2. ГОСТ 31791-2017. *Эфирные масла и цветочно-травянистое сырье. Технические условия*. Москва, **2018**. 24 с.
3. В.Н. Ковалев, Н.В. Попова, В.С. Кисличенко. *Практикум по фармакогнозии*, Изд-во НФаУ, **2003**, 512 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СУХОГО ЭКСТРАКТА КОРЫ ДУБА

Студентка 4 курса Дубовская Н.И.
Руководитель ассистент Золотарева М.С.
РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова
nat.tunina@yandex.ru

Кора дуба используется в медицине как противовоспалительное средство из-за содержания в ней дубильных веществ. Экстракт коры дуба применяется в стоматологии при лечении заболеваний полости рта [1]. Сухие экстракты удобно использовать при разработке твердых лекарственных форм. Цель работы – разработать технологию получения сухого экстракта коры дуба.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи: 1) подобрать оптимальные условия экстракции (экстрагент, число экстракций); 2) разработать оптимальную схему получения сухого экстракта коры дуба; 3) охарактеризовать полученный сухой экстракт коры дуба.

Для получения жидкого экстракта выбрали три экстрагента: вода, 20% и 40% раствор этанола. Соотношение сырья: экстрагент брали 1:10. Водный экстракт кипятили 30 минут, спиртовые – настаивали то же время при комнатной температуре [2]. Экстракты отстаивали в холодильнике при температуре 2-8⁰С и фильтровали, определяли количественное содержание таннина и галловой кислоты методом спектрофотометрии. Для получения сухого экстракта сначала концентрировали жидкий экстракт, затем лиофильно высушивали. Готовый продукт характеризовали по содержанию дубильных веществ, растворимости в воде и остаточному содержанию органического растворителя.

Оптимальным экстрагентом является 40% спирт этиловый, количество экстракций – 3, время отстаивания – 2 суток. Была разработана схема получения сухого экстракта. Выход сухого экстракта по отношению к массе сырья – 7,93%, содержание таннина – 2,62%, галловой кислоты – 1,88%, растворимость в воде – 1 мг/мл, остаточное содержание спирта этилового – 0,1%.

Литература

1. Т.В. Самбукова и др, *Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии*. **2017**, 15(2), 55.
2. L. Yingetal, *Food Sci.Nutr.* **2019**, 7(6), 2186.

РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ ФЛАВОНОИДОВ И АМИНОКИСЛОТ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ *IRIS SIBIRICA L.*

Студент 1 курса магистратуры Карпицкий Д.А.

Руководители: к.х.н. Бессонова Е.А. и д.х.н., профессор Карцова А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
karpickiy_dim@mail.ru

Растения группы *Iris* широко используются в традиционной медицине для борьбы с бактериальными и вирусными инфекциями, а также как антиспазматическое, гемостатическое или слабительное средство. Выделенные из ирисов вещества имеют противобактериальную, противовирусную, антиоксидантную и цитотоксическую активность. Они относятся к классам флавоноидов, изофлавоноидов, тритерпеноидов, иронов, фенолов, хинонов, ксантонов и их гликозидов. Перспективным направлением получения лекарственных растений является применение биотехнологических подходов, позволяющих получать лекарственное сырьё высокого качества, а также регулировать его фитохимический состав. Растительная биомасса *Iris sibirica L.*, полученная методами биотехнологии, является ценным и малоизученным лекарственным сырьём. В связи с этим требуется всестороннее изучение этого растительного сырья для получения как можно большего числа индивидуальных характеристик и создания методик, позволяющих получать характеристические хроматографические профили растения. Это позволит контролировать качество производимого сырья по различным показателям.

Цель работы – получение и исследование хроматографических профилей флавоноидов и аминокислот биотехнологического сырья *Iris sibirica L.*

Выбраны условия селективного разделения различных по природе флавоноидов методом ОФ ВЭЖХ с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детектированием с электроспрей-ионизацией при положительной и отрицательной полярности. Определение аминокислот методом ВЭЖХ проводили с использованием предварительной дериватизации дансилхлоридом. Были построены дизайны экспериментов с целью выбора и оптимизации условий извлечения определяемых биологически активных веществ. Показаны наиболее значимые факторы, влияющие на извлечение фенольных соединений и аминокислот.

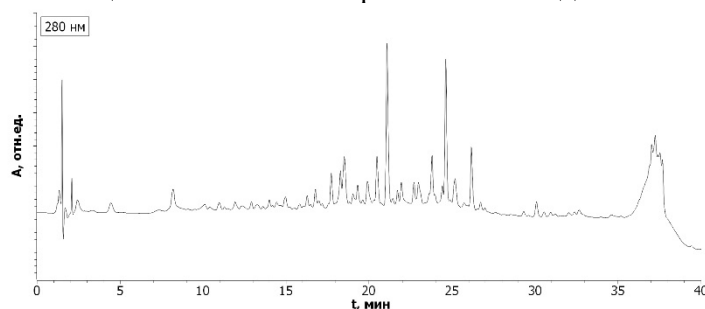


Рис. Характеристический профиль фенольных соединений биотехнологического *Iris sibirica L.*

В выбранных условиях исследованы характеристические профили флавоноидов (рис.) и аминокислот аэропонного и биотехнологического сырья *Iris sibirica*, выращенного на питательных средах с различным содержанием фитогормонов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №19-13-00370. Выражаю благодарность Ресурсному центру «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

СИНТЕЗ ПРОЛЕКАРСТВ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФУРАНОАЛЛОКОЛХИЦИНОИДОВ

Студентка 5 курса Кобанова Д.А.

Руководители: доктор химических наук Федоров А.Ю. и к.х.н. Щегравина Е.С.
Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,
darya.kobanova.19@mail.ru

Нами разработана методика синтеза углеводсодержащих водорастворимых пролекарственных форм активных дигидрофураноаллоколхициноидов. Известные производные колхицина, природного алкалоида, наряду с их высокой противоопухолевой эффективностью, обладают некоторыми недостатками: плохой растворимостью в воде, низкой селективностью действия по отношению к раковым клеткам по сравнению с нормальными [1]. Изложенные проблемы стимулируют дальнейший поиск путей модификации колхицина. Так, одной из стратегий увеличения водорастворимости и, соответственно, биодоступности, является создание пролекарственных форм. В качестве водорастворимой формы была предложена структура соединения, содержащего углеводный фрагмент. Сложноэфирная, расщепляемая неспецифическими эстеразами, связь между колхициноидом и линкером при этом осуществляется через гидроксильрованный ацетамидный фрагмент. Высвобождение активного препарата происходит посредством активации сайт-специфического пролекарства, при его попадании в кислую среду, характерную для опухолевых клеток.

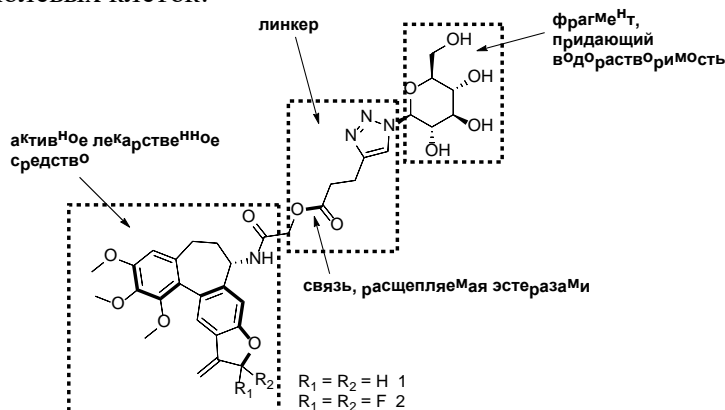


Рис. Строение предложенных соединений

Соединение 1 демонстрирует умеренную цитотоксическую активность в диапазоне 475 – 800 нМ по отношению к иммортализованным кератиноцитам HaCaT и клеткам рака поджелудочной железы человека COLO. Полученный конъюгат может стать основой для создания противоопухолевых таргетных препаратов. Доказательство строения соединения 1 основано на данных спектров 1H -ЯМР, ^{13}C -ЯМР.

В настоящее время ведётся разработка синтеза новых пролекарств данных противоопухолевых агентов. Перспективным направлением является создание фосфатных пролекарств фосфорилированием гидроксильрованного колхициноида дибензилфосфитом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-13-00158).

Литература

1. A.A. Ghawanmeh, *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *144*, 229-242.

РАЗРАБОТКА ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПЕПТИД-СОДЕРЖАЩИХ ЛИПОКОНЬЮГАТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ АДРЕСНЫХ ЛИГАНДОВ КАТИОННЫХ ЛИПОСОМ

Студент 1 курса магистратуры Липенский В.М.

Руководитель к.х.н. доцент Шмендель Е.В.

РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова

lllvvmmm@gmail.com

Лечение онкологических заболеваний – одно из важнейших направлений исследований в современной науке. Классические методы лечения, такие как хирургическое вмешательство, лучевая терапия, химиотерапия имеют ряд недостатков, главным из которых является гибель здоровых клеток. Поэтому перспективным направлением лечения онкологических заболеваний является генная терапия, основанная на введении терапевтических нуклеиновых кислот (НК) в клетки-мишени.

В настоящее время векторы, используемые для генной терапии, делятся на две категории: вирусные (ретровирусы, аденовирусы) и невирусные (липосомы, дендримеры, полимеросомы). Вирусные векторы имеют ряд недостатков: они дороги, обладают генотоксичностью, вирусные белки могут вызывать воспалительную реакцию. Среди невирусных векторов доставки НК наиболее перспективны катионные липосомы (КЛ) [1]. Достоинствами КЛ являются биоразлагаемость, биосовместимость и высокая эффективность инкапсуляции нуклеиновых кислот. КЛ могут спонтанно образовывать комплексы с НК посредством электростатического взаимодействия. За счёт защиты НК во внутренней полости КЛ уменьшается степень повреждения генетического материала. За счёт введения в состав КЛ полиэтиленгликольных (ПЭГ) липоконъюгатов обеспечивается их защита от клеток мононуклеарной фагоцитарной системы. Благодаря длительной циркуляции в крови, такие КЛ накапливаются в клетках-мишенях, для которых характерно нарушение сосудистой системы, за счёт эффекта пассивного нацеливания. Для адресной доставки КЛ в клетки мишени используют адресные лиганды. Так например, в качестве адресных лигандов могут быть использованы пептиды с последовательностью RGD, которые связываются с интегринами $\alpha_v\beta_3$, экспрессированными на клетках эндотелия опухоли [2]. Поэтому исследования в области создания пептид-содержащих липоконъюгатов (ПЛ) и встраивания их в состав липосом играют важную роль в развитии генной терапии.

Целью данной работы является разработка синтеза ПЛ для дальнейшего введения CRGDR-пептида. Для достижения поставленной цели было синтезировано активированное производное диалкилглицерина, к которому введена ПЭГ-спейсерная компонента и далее проведена модификация её терминальной аминогруппы скватратным и малеимидным линкерами. Полученные соединения будут впервые конъюгированы с CRGDR пептидом. Структура всех синтезированных соединений подтверждена с помощью физико-химических методов анализа.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (гос. задание № 0706-2020-0019).

Литература

1. E. Shmendel, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **2020**, 57.
2. C. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 50.

КАТИОННЫЕ ЛИПОСОМЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ НЕЗАРЯЖЕННЫХ ГЕМИНИ-АМФИФИЛОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВЕКТОРЫ ДЛЯ ГЕННОЙ ТЕРАПИИ

Студентка 1 курса магистратуры Макарова Д.М.

Руководитель к.х.н. доцент Шмендель Е.В.

РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова

das.kozl@yandex.ru

За последние полвека генная терапия достигла значительных достижений в различных областях и рассматривается как метод лечения не только наследственных, но и приобретенных заболеваний. Все чаще для переноса терапевтических нуклеиновых кислот (НК) в клетки-мишени используются такие невирусные векторы, как катионные липосомы (КЛ), среди преимуществ которых можно отметить неиммуногенность, простоту приготовления, биосовместимость, возможность производства в крупных масштабах и хорошую воспроизводимость.

Ранее катионные липосомы L, полученные в нашей лаборатории, на основе поликатионного липида 1,2,6-бис(холест-5-ен-3 β -илоксикарбониламино)-7,11,16,20-тетраазагексакозан тетрагидрохлорида (2X3) и липида-хелпера 1,2-диолеил-*sn*-глицеро-3-фосфатидилэтаноламина (DOPE) успешно переносили различные типы нуклеиновых кислот в клетки [1]. В состав КЛ могут быть включены незаряженные гемини-амфифилы (ГА) для увеличения эффективности доставки НК и улучшения физико-химических свойств КЛ. В связи с этим, целью нашей работы являлся синтез незаряженных ГА, включение их в состав катионных липосом L и изучение физико-химических характеристик, цитотоксичности и трансфицирующей активности новых КЛ.

На первом этапе нами осуществлен синтез незаряженных гемини-амфифилов, содержащих два остатка диглицерида, связанных коротким гидрофобным или длинным гидрофильным спейсером для возможности проанализировать влияние данного структурного элемента на физико-химические параметры липосом и биологическую активность. На следующем этапе работы были созданы КЛ с добавлением ГА в мольном количестве 2%, 5% и 10%.

Наиболее перспективными оказались КЛ, содержащие ГА с длинным гидрофильным спейсером в количестве 10% мольн., поскольку они имели небольшой диаметр (41.7 нм), были нетоксичными для клеточных линий НЕК 293 и ВНК, а также эффективно связывали плазмидную ДНК (пДНК). Данные липосомы наиболее эффективно доставляли пДНК при соотношениях N/P 6/1 по сравнению с коммерческим препаратом Lf 3000 (в 2.5 раза по количеству трансфицированных клеток и в 1,3 раза по интенсивности флуоресценции). Доставка миРНК с помощью данных липосом приводила к ингибированию экспрессии белка EGFP в клетках ВНК IR780 и превышала по эффективности коммерческий препарат Lf 3000 в 1,5 раза [2].

Для дальнейших экспериментов *in vivo* рекомендованы катионные липосомы, в состав которых входит ГА с длинным гидрофильным спейсером.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание №0706-2020-0019), а также поддержано грантом РФФИ № 18-33-00589.

Литература

1. M.A. Maslov et al. *J. of Controlled Release*. **2012**, 160.
2. E.V. Shmendel, S.A. Bakhareva, D.M. Makarova et al. *J.Bioorg. Chem.* **2020**, 46, 6.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА(II) И ФУЛЛЕРО [60/70] ПИРРОЛИДИНОВ

Студентка 1 курса магистратуры Мозгова В.А.

Руководитель к.х.н. Бичан Н.Г

Ивановский государственный химико-технологический университет

mozgova.varvara@mail.ru

Супрамолекулярные системы на основе порфиринов/фталочиаанинов в качестве донорных платформ являются перспективными объектами для исследования их в качестве компонентов фотоактивных и антибактериальных материалов. Включение в систему акцепторных составляющих позволяет реализовать способность к фотоиндуцированному переносу электронов, что важно с практической точки зрения не только для преобразования солнечной энергии, но и для усиления антимикробных свойств. Цель нашей работы – синтез новых супрамолекулярных систем на основе высокозамещенного фталочиаанина кобальта(II) ((октакис-3,5-ди-трет-бутилфенокси-фталочиаанинато)-кобальт(II), CoPc) и пирролидино [60/70] фуллеренов в качестве компонентов для фотоактивных и антибактериальных материалов. Структурные формулы представлены на рисунке.

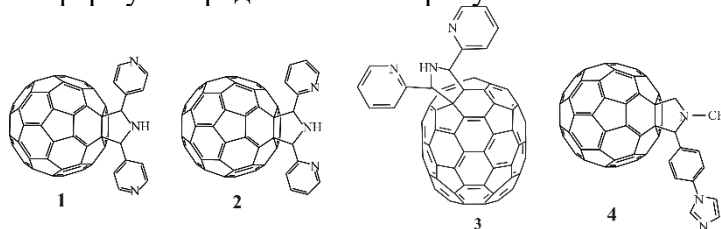


Рис. Структурные формулы 1-(4-Py)₂C₆₀, 2-(2-Py)₂C₆₀, 3- Py₂C₇₀, 4- ImC₆₀

Методами химической кинетики изучены реакции самосборки донорно-акцепторных систем на основе фталочиаанина кобальта(II) и фуллера [60/70] пирролидино. Установлено, что конечными продуктами данных реакций являются донорно-акцепторная триада 1:2 (4-Py)₂C₆₀(CoPc)₂ и донорно-акцепторные диады ((2-Py)₂C₆₀)CoPc, (Py₂C₇₀)CoPc состава 1:1. Численные значения констант скорости соответственно равны k ((4-Py)₂C₆₀(CoPc)₂) = 52.48 моль⁻¹ л с⁻¹, k (((2-Py)₂C₆₀)CoPc) = 2.04 моль⁻¹ л с⁻¹, k ((Py₂C₇₀)CoPc) = 0.0075 моль⁻¹ л с⁻¹.

¹H ЯМР спектр CoPc имеет вид, характерный для парамагнитных комплексов. Об этом свидетельствует сильнополюное смещение и уширенный вид сигналов изоиндольных протонов (H_β). В ходе образования супрамолекул происходит сильнополюное смещение H_β на 4.84, 4.31 и 0.7 м.д. для (4-Py)₂C₆₀(CoPc)₂, ((2-Py)₂C₆₀)CoPc и (Py₂C₇₀)CoPc соответственно. Исследование фотоактивности TiO₂ электрода, модифицированного донорно-акцепторными системами, показало, что значения j^{phred} для супрамолекул выше в ~ 2.5 раза, чем для отдельных компонентов. Исследования антимикробных свойств CoPc и диады (ImC₆₀)CoPc в жидкой питательной среде показали, что CoPc и диада (ImC₆₀)CoPc обладают небольшим антибактериальным действием против *Staphylococcus aureus* только при их активации УФ светом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Проектов №18-43-370023 и № 20-43-370002). Использовано оборудование Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШИХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Студентка 1 курса магистратуры Рудь Д.В.
Руководитель к.х.н. доцент Степачёва А.А.
Тверской Государственный Технический Университет
lydawumen@mail.ru

В настоящее время считается, что оптимальный способ получения биотоплива второго поколения из растительного и животного жира – каталитическое гидродеоксигенирование. Основной компонент масличной биомассы – триглицериды, которые являются источником высших жирных кислот. Кислоты, суммарное содержание которых в растительных маслах не менее 70%, это пальмитиновая, стеариновая, линолевая и линоленовая. Возможным источником высших кислот могут служить животный жир и отработанные фритюрные жиры, использование которых предоставляет возможность утилизации отходов предприятий общественного питания.

Деоксигенирование – это процесс удаления карбоксильной группы жирной кислоты с получением углеводородов. Он может протекать по трем различным механизмам: декарбонилирование, декарбокислирование и гидрирование. Реакция протекает в трех фазах, что вносит существенный вклад в процесс массопереноса и, соответственно, влияет на скорость. Для предотвращения влияния внешнедиффузионной области реакцию проводят в довольно жестких условиях (температура 300-400 °С, давление 1,0-2,0 МПа) с применением в качестве растворителя среды высококипящих углеводородов. Однако данный подход требует еще и дополнительного источника водорода, что влияет на безопасность производства. Перечисленные проблемы привели к поиску нового безводородного подхода к процессу деоксигенирования. Один из таких подходов состоит в использовании сверхкритических жидкостей. Сверхкритические флюиды могут служить донорами атома водорода.

Были проведены исследования смеси растворителей, состоящей из *n*-гексана и пропанола-2, в процессе деоксигенирования стеариновой кислоты, выбранной в качестве модельного соединения. В качестве катализатора использовалась система Ni/Fe, нанесенная на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола гидротермальным методом. Реакция проводилась при температуре 270 °С, парциальном давлении азота 3 МПа. Установлено, что при использовании чистого *n*-гексана реакция протекает по механизму деоксигенирования, а при добавлении пропанола-2 начинается процесс этерификации. Содержание различных сложных эфиров увеличивается с возрастанием содержания спирта в исходной смеси. Продукты реакции при использовании чистого *n*-гексана представляют собой смесь углеводородов C₁₀– C₁₇.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА In(III) КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФОТОВОЛЬТАИКИ

Студентка 2 курса магистратуры Рычихина Е.Д.

Руководитель доц. Иванова С.С.

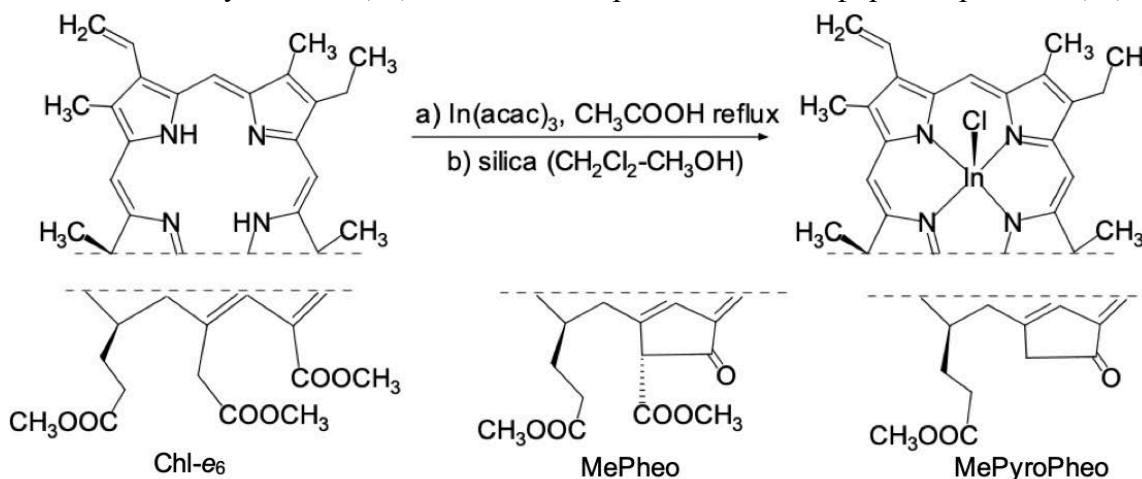
Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: katyarychikhina@gmail.com

В природе хлорофиллы (Mg комплексы хлоринов) участвуют в различных фотопреобразующих процессах, а их модифицированные производные используются как хромофоры при создании биоподобных солнечных ячеек разного типа [1]. Наиболее изучены безметалльные хлорины H_2Chl и их комплексы с Zn(II), Cu(II), Mg(II). Варьирование центрального атома металла представляется интересным для поиска новых соединений хлоринового типа для фотовольтаических ячеек. Введение атома индия, вследствие его большого ионного радиуса должно приводить к плоскостному искажению макроцикла [2] и менять способность комплекса к агрегации и образованию упорядоченных структур в тонких пленках. Кроме того, комплексы тетрапиррольных макроциклов с In весьма перспективны в качестве оптических лимитеров в нелинейной оптике [3].

В нашей работе впервые получены In(III) комплексы триметилового эфира хлорина e_6 ((Cl)InChl- e_6), метилового эфира феофорбида a ((Cl)InMePheo) и метилового эфира пирометилфеофорбида a ((Cl)InMePyroPheo), которые образуются при взаимодействии соответствующего лиганда (H_2Chl-e_6 , $H_2MePheo$, $H_2MePyroPheo$), выделенных из спирулины, с ацетилацетонатом индия с последующим замещением при очистке ацетилацетоната на хлорид в качестве аксиального лиганда (схема). В докладе приводятся сравнительная спектральная характеристика (ЭСП, ИК, 1H ЯМР) полученных комплексов. Данные соединения планируется использовать для получения тонких пленок методом *spin-coating*, планируются исследования их фотохимических свойств и фотоэлектрические измерения.

Общая схема получения In(III) комплексов триметилового эфира хлорина e_6 (Cl)InChl- e_6 ,



метилфеофорбида a ((Cl)InMePheo) и метилпирометилфеофорбида a (Cl)InMePyroPheo.

Литература

1. S. Duan, Q. Zhou, A. Li, X.-F. Wang, S. Sasaki, H. Tamiaki, *Sol. RRL* **2020**, 2000162.
2. M.O. Senge, K. Ruhlandt-Senge, K.M. Smith, *Z. Naturforsch* **1995**, 50b:139-46.
3. M. Hanack, T. Schneider, M. Barthel et al., *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219–221, 235-258.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПРИМЕНЕНИЮ ПСЕВДОПРОЛИНОВ В ПЕПТИДНОМ СИНТЕЗЕ

Студент 6 курса Сенько Д.А.

Руководитель н.с. Иванов И.А.

МГУ им. М. В. Ломоносова, химический факультет

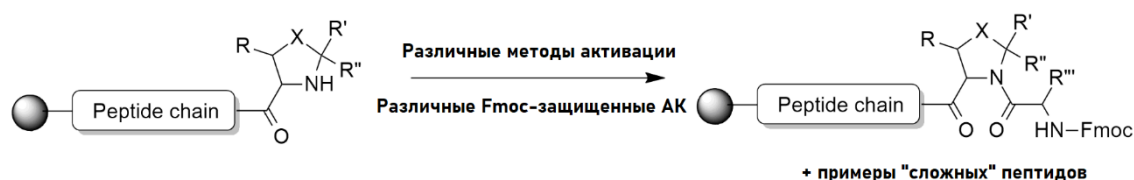
ИБХ им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН

Senko-da@yandex.ru

4-Карбоксиоксазолидиновые и тиазолидиновые производные серина, треонина и цистеина применяются в пептидном синтезе и носят название псевдопролинов из-за структурной схожести с соответствующей аминокислотой [1]. Такие соединения используются для синтеза сложных пептидов благодаря способности нарушать образование вторичной структуры в процессе твердофазного синтеза, что дает возможность повысить чистоту и выход продукта [2-4]. Такие соединения используются в виде дипептидов, как предполагается, вследствие сложности ацилирования аминогруппы в составе гетероцикла.

В нашей работе предлагается применять псевдопролины не в виде дипептидов, а в виде индивидуальных аминокислот наряду с другими *Fmoc*-защищенными аминокислотами, которые используются в твердофазном синтезе. Для подтверждения этой гипотезы были разработаны высокоэффективные методы синтеза *Fmoc*-защищенных псевдопролинов. Полученные соединения были использованы для твердофазного синтеза модельных пептидов. Показано, что полученные конструкции могут быть ацилированы с использованием различных активирующих агентов (DIC/NOAt, NATU/DIPEA/ TFFH/DIPEA, и других). Синтезировано 60 пептидов, в которых каждый из 3 псевдопролинов был ацилирован различными аминокислотами. Синтезированы известные «сложные» пептиды, и показано, что *Fmoc*-защищенные псевдопролины по эффективности не уступают своим дипептидным аналогам.

Таким образом, были разработаны новые подходы пептидного синтеза, значительно упрощающие применение псевдопролинов. Их эффективность доказана на примере большого числа модельных пептидов.



Литература

1. T. Naack, M. Mutter, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1589–1592.
2. F. Wahl et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9218–9227.
3. F. Garcia-Martinet *al.*, *Biopolymers* **2006**, 84, 566–575.
4. D. Carbajo, A. El-Faham, M. Royo, F. Albericio, *ACS Omega* **2019**, 4, 8674–8680.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ИНГИБИТОРА МЕТАБОЛИЗМА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТКАХ

Студентка 5 курса Фонарёва И.П.

Руководитель д.х.н. профессор РАН Фёдоров А.Ю.

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского
fonareva.ira@mail.ru

Рак остается одной из основных причин смерти людей, несмотря на развитие медицины. В связи с этим, поиск новых методов лечения онкологических заболеваний является актуальным направлением современной науки.

Одним из способов решения данной проблемы является развитие таргетной терапии, в основе которой лежит воздействие на ключевые изменения, происходящие в раковых клетках. Среди таких изменений можно отметить высокую зависимость от уровня потребляемой глюкозы. Получение энергии в данном случае идет посредством гликолиза даже в присутствии кислорода, что дает раковым клеткам ряд преимуществ, способствующих повышению их пролиферации и выживаемости. Это явление называется аэробным гликолизом или эффектом Варбурга [1].

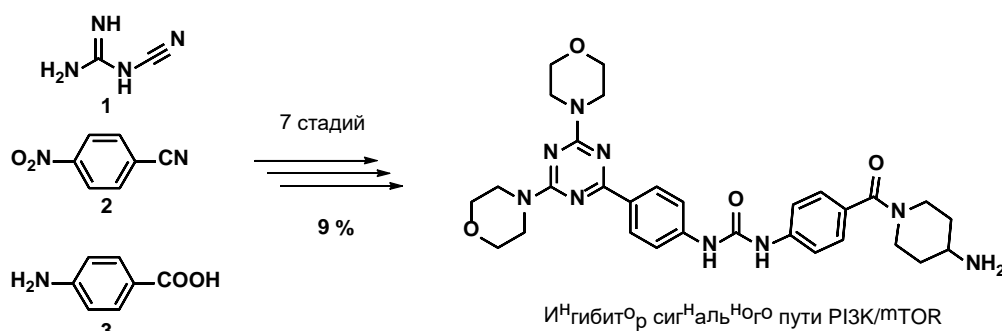
Участники регуляции аэробного гликолиза могут быть потенциальными мишенями для создания новых противораковых препаратов. Важную роль здесь играет сигнальный путь PI3K/AKT/mTOR, и его ингибирование способствовало бы возвращению к нормальному пути метаболизма глюкозы.

Целью нашей работы является оптимизация синтеза известного ингибитора сигнального пути PI3K/mTOR – PIK587 [2].

Нами предложен метод синтеза данного ингибитора исходя из трёх коммерчески доступных соединений – дициандиамида 1, *p*-нитробензонитрила 2, *p*-аминобензойной кислоты 3, – включающий 7 стадий, с общим выходом 9%.

В качестве ключевых трансформаций выступают нуклеофильное присоединение дициандиамида к *p*-нитробензонитрилу для формирования 1,3,5-триазинового цикла как главного каркаса соединения, реакция алкилирования аминогрупп для образования морфолиновых заместителей как важной функциональной части, позволяющей проявлять ингибирующую способность, сочетание двух аминов с использованием трифосгена для создания участка замещенной мочевины.

В настоящее время продолжается оптимизация предложенного метода синтеза ингибитора PI3K/mTOR.



Литература

1. M.V. Liberti, J.W. Locasale. *Trends Biochem. Sci.* **2016.** 41, 3.
2. A.M. Venkatesan et al. *J. Med. Chem.* **2010.** 53, 6.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА 2-(2,4-ДИХЛОРФЕНИЛ)-1,3-БИС(1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ)-2-ПРОПАНОЛА

Студентка 1 курса магистратуры Хасанова А.Р.

Руководитель доцент Спатлова Л.В.

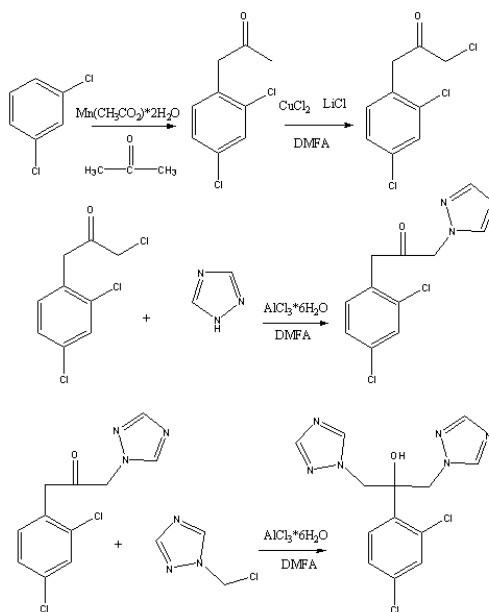
*Казанский национальный исследовательский технологический университет
adelyahasanova@mail.ru*

В настоящее время весьма значительная часть отечественных медикаментов изготавливается из недоброкачественных субстанций, привезенных из азиатских стран. Поэтому очень важным является рост внутреннего производства лекарственных препаратов.

Следовательно, разработка способов получения фармацевтических субстанций – актуальная задача.

Объект нашего исследования – лекарственный препарат Флуконазол и его аналог. Целью работы являются: анализ литературы о способах получения Флуконазола или 2-(2,4-дифторфенил)-1,3-бис(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)-2-пропанола и его аналога 2-(2,4-дихлорфенил)-1,3-бис(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)-2-пропанола, а также разработка нового способа получения Флуконазола и его аналога. Был проведен расчет прогнозируемой биологической активности данных соединений с помощью веб-ресурса PASS Online.

В литературе известны способы получения Флуконазола. Однако все они имеют недостатки: сложность синтеза и невысокая стабильность продукта при формировании из него лекарственных форм. Нами разработан новый способ получения 2-(2,4-дихлорфенил)-1,3-бис(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)-2-пропанола и проведен подбор оптимальных условий синтеза по схеме:



2-(2,4-дихлорфенил)-1,3-ди(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)-2-пропанол очень хорошо растворяется в бензоле, ДМФА, изопропанол, плохо в воде, умеренно в ацетоне и хлороформе.

Расчеты с использованием программы PASS Online по поиску биологически активных соединений в области производных триазолов показали, что есть большая вероятность проявления ими противогрибковых свойств.



НОМИНАЦИЯ 2

ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Секция:

**«Технология полимеров
и материалов на их основе»**



РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕФТЕНАБУХАЮЩИХ ЭЛАСТОМЕРОВ ДЛЯ ПАКЕРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Студенты 1 курса магистратуры Бахтуров А.А., Коробейников Г.В.

Руководитель доктор технических наук Ваниев М.А.

Волгоградский государственный технический университет

Bakhturov1998@mail.ru

В настоящее время активно развивается технология разобщения пластов и изоляции межпластовых перетоков при креплении скважин с применением набухающих пакеров, в которых уплотнительный элемент выполнен из эластомера, способного увеличиваться в объеме при контакте со скважинными флюидами (вода, нефть и буровые растворы). На основании анализа научно-технической и патентной литературы установлено, что, большинство исследований в области создания резин, контактирующих с углеводородами, направлено на масло-бензостойкость эластомеров. В работах [1,2], посвященных нефтенабухающей способности резин, предпочтительно применение неполярных каучуков или их комбинаций. Известно, что в зависимости от вулканизационной системы в эластомерах образуются различные виды поперечных связей, которые будут определять эксплуатационные характеристики резин. Свойства резин с учетом вышеописанных факторов изучены недостаточно.

В связи с этим, цель работы заключается в разработке и исследовании свойств нефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования. Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи: изучить реометрические характеристики резиновых смесей, определить влияние типа вулканизационной сетки и степени сшивания на физико-механические свойства резин и набухающую способность в углеводородных средах.

Научная новизна работы базируется на использовании вулканизационной системы, образующей различные виды поперечных связей, в рецептурах резин на основе комбинации полярного бутадиен-нитрильного каучука с 18 % содержанием нитрила акриловой кислоты и неполярного тройного сополимера этилена, пропилена и дициклопентадиена.

Установлено, что показатель «условная прочность при растяжении» разработанных эластомеров в зависимости от типа вулканизирующей системы находится в интервале от 5,4 до 24,5 МПа, что предполагает их использование в условиях эксплуатации пакерного оборудования. Тесты на изменение массы резин при экспозиции в нефти при комнатной температуре показали, что ввиду неполярной структуры изопренового и бутадиен-стирольного каучуков и неполярности углеводородов, как и ожидалось, в данных эластомерах наблюдается наибольшая степень набухания. Установлено, что образцы с поперечными связями, имеющими серные мостики, обладают высокой набухающей способностью (240-300%) при контакте с нефтью с высоким содержанием серы. Такая способность к набуханию предопределила возможность применения разработанных резин в качестве уплотнителей пакерного оборудования.

Литература

1. С.С. Лопатина и др. *Известия ВолгГТУ*, **2018**, с 94.
2. P. Raffa, L.M. Polgar, P.F.A. da Costa, *Applied Polymer science*. **2019**, p.11.

**БИОДЕГРАДИРУЕМЫЙ УПАКОВОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ
НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ**

Студентка 2 курса магистратуры Качалова Е.А.

Руководитель профессор Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
katerina_k1997@mail.ru

В настоящее время наблюдается непрерывный рост производства упаковочных материалов, что сопровождается такими же быстрыми темпами роста количества пластиковых отходов. Одна из важнейших проблем в этой области – рациональное использование пластиковой тары, её рециклинг, и, как оптимальный вариант, замена на биоразлагаемые материалы.

Перспективным направлением при разработке новых биodeградируемых упаковочных материалов является использование природных полимеров хитозана и крахмала, поскольку такие материалы биосовместимы и гипоаллергенны [1, 2]. Крахмал представляет собой биополимер гомополисахарид, он отличается низкой стоимостью, способностью к биоразложению, возобновляемостью и доступностью. Несмотря на все эти плюсы, крахмал имеет недостатки, связанные с растворимостью в воде, ретроградацией, потерей вязкости из-за разрыва глюкозидной связи при обработке и отсутствием некоторых функциональных групп. Чтобы преодолеть эти недостатки и расширить возможности его применения, крахмал необходимо модифицировать [3].

Цель нашей работы состоит в получении композиционного материала на основе модифицированного крахмала и хитозана, а также в исследовании биodeградируемости и физико-механических характеристик материала.

Получен модифицированный крахмал путем прививочной полимеризации акриламида, обеспечивающей растворимость полисахарида в диапазоне значений рН 2-11 при минимальной концентрации полиакриламидных цепей, что обеспечивает совмещение с раствором хитозана. Изготовлены пленочные материалы на основе тройного сополимера хитозана с крахмалом и акриламидом. Изучены их прочностные характеристики, набухание и биodeградация. Прочность пленок при разрыве 65 МПа (для сравнения, предел прочности на разрыв для полиэтилена 25МПа). Количественно оценена биodeградация (28 суток инкубации с плесневым грибом *Aspergillus Niger*). Хроматомасс-спектрометрия показала отсутствие синтетического винилового полимера после 28 дней биоразложения.

Литература

1. S. Öztürk, S. Mutlu, *Starches for Food Application*, **2019**, 8, 297–332.
2. L. Poon, L. D. Wilson, J. V Headley, *Carbohydrate Polymers*, **2016**, 109, 92–101.
3. F. Haq, H. Yu, L. Wang, L. Teng, M. Haroon, R. U. Khan, A. Nazir, **2019**. *Advances in chemical modifications of starches and their applications. Carbohydrate Research*.

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИКАПРОЛАКТОНА**

Студентка 1 курса магистратуры Лебедева Е.О.

Руководитель к.х.н. с.н.с. Воронова М.И.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
katena.lebedeva.98@list.ru*

На сегодняшний день биоразлагаемые полимеры считаются перспективными материалами для создания композиционных, материалов с различными функциональными свойствами. Целлюлоза – дешевый возобновляемый источник биосовместимых и биоразлагаемых натуральных материалов. Применение нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) в качестве элемента наноразмерного армирования полимерных матриц привлекает повышенное внимание, поскольку представляет уникальное сочетание необходимых физических свойств и экологических преимуществ. Разлагаемые полимеры представляют интерес для исследователей и врачей, так как эти биоматериалы могут быть растворены и выведены из организма без хирургического вмешательства. На основе биоразлагаемых полимеров разрабатываются системы, контролирующие высвобождение лекарственных соединений, раневые повязки, шовные нити, эндопротезы, матриксы для тканевой инженерии.

Цель нашей работы – получение композиционных материалов на основе нанокристаллической целлюлозы и поликапролактона (ПКЛ) и исследование их свойств.

В работе для растворения ПКЛ и получения пленок методом налива, использованы 3 растворителя: диметилформамид (ДМФА), смесь диметилформамида и тетрагидрофурана (ДМФА: ТГФ) при соотношении 6:4, хлороформ (ХФ). Для введения НКЦ в ПКЛ использованы ацетоновый органогель для растворителей ДМФА и ДМФА: ТГФ и НКЦ, модифицированную амфифильным полимером для хлороформа.

Показано влияние добавок НКЦ (до 15%) на морфологию, термические свойства, прочностные характеристики композитов. Гидрофобная природа и плохая смачиваемость поликапролактона ограничивают возможности его применения. Метод инфракрасной спектроскопии показывает значительный рост интенсивности полосы около 1650 см^{-1} (водородные связи адсорбированной воды) с увеличением содержания НКЦ в композите. Введение НКЦ в матрицу ПКЛ увеличивает гидрофильность материала и способствует увеличению сорбции воды. Анализ механических свойств показывает, что добавка НКЦ значительно уменьшает относительное удлинение и прочность, т.е. материал становится менее эластичным и более хрупким. В то же время при увеличении содержания НКЦ модуль Юнга значительно растет, что говорит об улучшении механических свойств композита в условиях небольших линейных деформаций.

Таким образом, добавки НКЦ к полимеру улучшают гидрофильность полимера, увеличивают прочностные характеристики и могут быть использованы в травматологии, хирургии, стоматологии, онкологии, косметологии и во многих других отраслях медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-13-01240П. Данные получены с использованием оборудования центра коллективного пользования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований и Ивановского государственного химико-технологического университета.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРАМИ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА

Студентка 1 курса магистратуры Макевнина О.А.

Руководитель к.х.н. Брюзгина Е.Б.

Волгоградский государственный технический университет

makevnina98@inbox.ru

Хитозан – природный полисахарид, выделяемый из хитина, который содержится в растительном и животном сырье. Интерес к хитозану обусловлен способностью этого полимера разлагаться в окружающей среде и организме человека под действием ферментов. Наличие у хитозана биологической активности и биосовместимости позволяет использовать его в медицине, косметике, фармакологии [1]. Однако из-за высокой концентрации на поверхности хитозана гидрофильных амино- и гидроксильных групп материалы на его основе легко смачиваются и хорошо впитывают воду, что приводит к потере формы изделий, а также к довольно быстрому биоразложению. Цель работы заключается в исследовании особенностей химического модифицирования поверхности хитозановых материалов синтетическими сополимерами, приводящему к регулированию времени разложения за счет изменения лиофильных свойств.

В роли модификаторов нами использованы сополимеры алкилметакрилатов и глицидилметакрилата, структура которого включает реакционноспособные оксирановые группы, обеспечивающие возможность химического взаимодействия по амино- и гидроксильным группам хитозана, находящимся на поверхности материала, при нагревании до 140 °С.

Получены хитозановые материалы с регулируемым уровнем гидрофильно-гидрофобных (угол смачивания аэрогелей до ≈ 154 град.) и структурно-поверхностных (водопоглощение менее 1 г/г) характеристик. Выявлено влияние модифицирования хитозана на возможность регулирования скорости биоразложения за счет придания ему гидрофобных свойств, что приводит к пролонгированию действия материалов в условиях влажной среды.

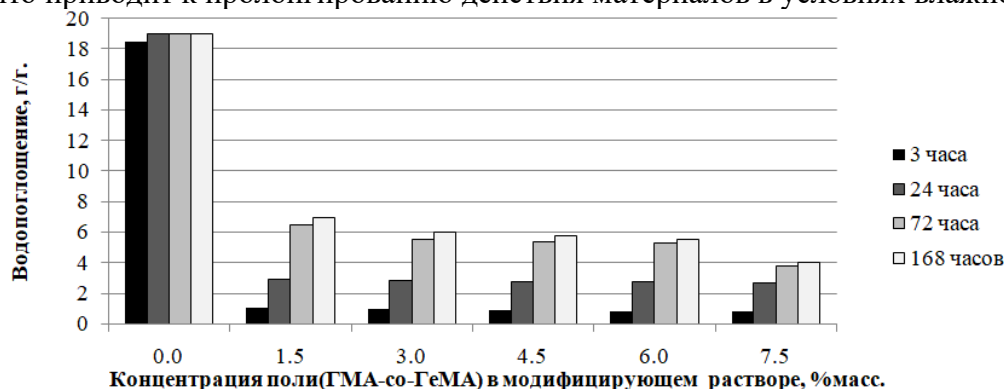


Рис. Зависимость водопоглощения хитозанового аэрогеля от концентрации сополимера поли(глицидилметакрилат-со-гексилметакрилат) в модифицирующем растворе

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794).

Литература

1. E. Barrios, *Polymers*, **2019**, *11*, 4.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ АДГЕЗИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Студентка 1 курса магистратуры Пшихачева М.С.
Руководитель доктор технических наук профессор Наумова Ю.А.
РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова
milana.p7@gmail.com

В условиях нарастающей конкуренции между производителями клеевой продукции последние тенденции создания адгезионных композиций связаны с разработкой универсальных клеев, не вызывающих трудности у потребителя на стадии применения. Поэтому поиск эффективных клеевых составов, обеспечивающих простоту и удобство их применения в сочетании с высоким уровнем адгезионных характеристик, актуальная проблема. Все это в полной мере можно отнести и к растворным адгезионным соединениям на основе натурального каучука (НК). Цель нашей работы – поиск оптимальных молекулярно-массовых характеристик натурального каучука для создания адгезионных композиций с улучшенными эксплуатационными свойствами.

В представленной работе для решения поставленной цели было изучено влияние продолжительности пластикации НК на показатель средневязкостной молекулярной массы (ММ) и исследовано влияние молекулярно-массовых характеристик НК на технологические свойства и прочность клеевых соединений.

Для оценки молекулярно-массовых характеристик был использован метод вискозиметрии и показатели вязкости по Муни, определенные в соответствии с ГОСТ Р 54552-2011. Для анализа влияния ММ на прочностные свойства адгезионных соединений измерены прочности связи между слоями при расслаивании согласно ГОСТ 6768 – 75. На основании вискозиметрических данных отмечено, что проведение пластикации в течение 3 мин. снижает значение средневязкостной молекулярной массы в 3 раза.

По результатам, полученным в ходе определения прочности связи между субстратами (резина-резина) при расслаивании в растворных адгезионных композициях холодного отверждения, обосновано применение в качестве полимерной основы смеси пластикаторов натурального каучука с определенным соотношением молекулярных масс, что позволяет целенаправленно регулировать технологические свойства клеев и формировать адгезионные соединения с более высокими показателями сопротивления расслаиванию (табл.).

Таблица. Влияние ММ натурального каучука и природы смолы на свойства клеев и клеевых соединений

Показатели	Образец 1	Образец 2
Условная вязкость, сек ГОСТ 8420	39,1	30,2
Прочность связи при расслаивании, кН/м ГОСТ 6768 – 75	2,5±0,2	2,0±0,21

Образец 1 на основе смеси Пластикат I (80%)+ Пластикат 0 (20%), Образец 2 на основе Пластиката I, где Пластикат I – 30 секунд пропуск на вальцах, Пластикат 0 – 5-кратный пропуск на вальцах НК.

Показана эффективность совместного использования эпоксидных и алкилфенолоформальдегидных смол в соотношении 2:1, что позволяет увеличивать адгезионную прочность системы на 20-30%.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ГИДРОКОЛЛОИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИЕЙ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Студентка 4 курса Рыбенкова А.А.

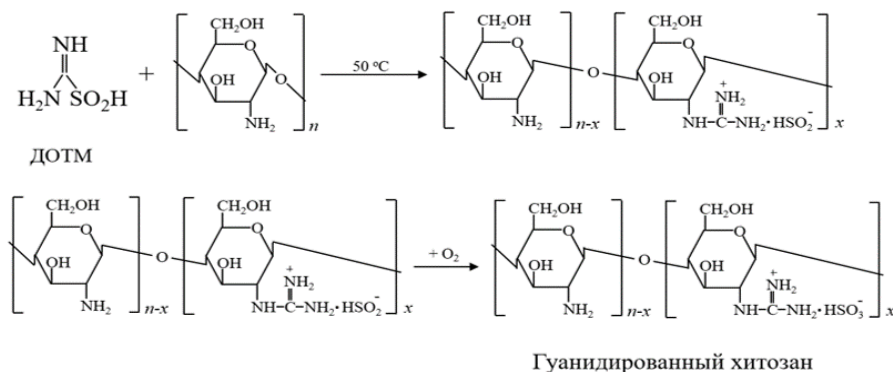
Руководитель к.х.н. доцент Найденко Е.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет
rybienkova99@mail.ru

Одним из наиболее распространенных природных полимеров является хитозан. Наличие большого количества amino- и гидроксильных групп в составе хитозана в сочетании с высокой реакционной способностью создает широкие возможности для модифицирования его поверхности различными реагентами и придания ему необходимых свойств. В результате модификации может быть синтезирован хитозан со сниженной вязкостью и повышенной стабильностью полученного клейстера в агрессивных средах.

Цель настоящей работы – синтез нового гидроколлоидного материала с использованием пероксида водорода в сочетании с диоксидом тиомочевины.

На основании наших данных приведена схема реакции гуанидированного хитозана с диоксидом тиомочевины (схема). Ключевой стадией в этом процессе является замещение группы $-\text{HSO}_2$ нуклеофильным амином и последующее ее окисление кислородом.



Установлено, что данный способ позволяет получить окисленный хитозан, содержащий карбоксильные группы. Определено, что, изменяя количество диоксида тиомочевины при постоянном количестве пероксида водорода, можно варьировать содержание карбоксильных групп, и, следовательно, вязкость клейстера, приготовленного из модифицированного хитозана. Так, при соотношении диоксида тиомочевины и пероксида водорода, равном 1:10, модифицированный хитозан содержит 9,1 карбоксильных на 100 глюкозных единиц, а при соотношении 1:1 – 106,2 карбоксильных групп на 100 глюкозных единиц.

Литература

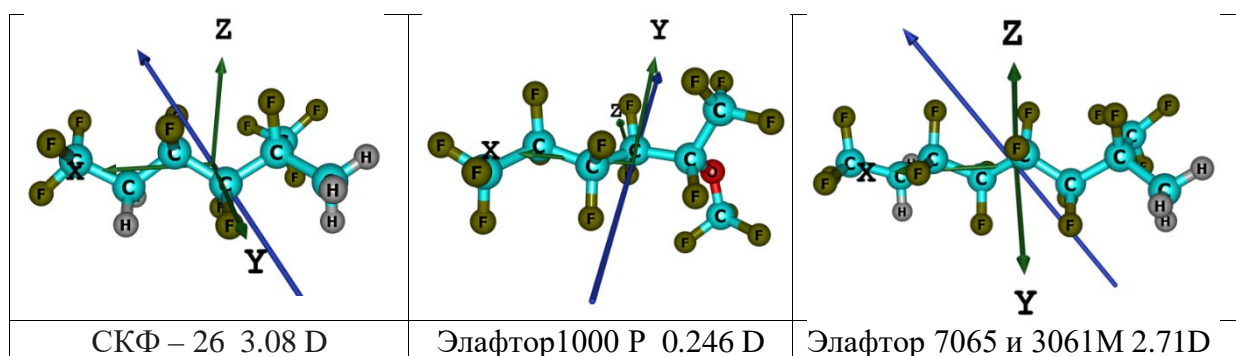
1. A. Negm. Nabel, H.H. Hassan, Ali A.A. Hefni, A.Badr. Emad, T.H. Maram, Kana Abou, *International Journal of Biological Macromolecules*, **2020**, 152, 1, 681-702.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФТОРКАУЧУКОВ НА СВОЙСТВА ИХ ВУЛКАНИЗАТОВ

Студент 3 курса заочного отделения магистратуры Симонов А.С.
 Руководители: профессор Бурмистров В.А., доцент Трифонова И.П.
 Ивановский государственный химико-технологический университет
 discoverer2020@yandex.ru

Создание новых марок фторэластомеров обусловлено экстремальными условиями эксплуатации современных систем защиты промышленных химико-технологических и электроэнергетических установок. Цель нашей работы – установление закономерностей влияния химического строения фторкаучуков на физико-химические, физико-механические и теплофизические свойства резин на их основе.

Квантово-химическим методом проведена оценка дипольных моментов фрагментов элементарных звеньев каучуков и показано, что в ряду каучуков Элафтор 1000р, Элафтор 7005, Элафтор 3061М, СКФ-26 наиболее полярным эластомером является СКФ-26, наименее полярным – Элафтор 1000р. Установлено, что полярность фторкаучуков обеспечивается присутствием винилиденфторидных звеньев.



Для образцов каучуков и вулканизатов на их основе проведен динамический механический анализ, выявлены характеристические частоты релаксационных переходов, проведена оценка влияния состава эластомеров и процесса вулканизации на динамический модуль упругости и тангенс угла механических потерь. На основании анализа температурных зависимостей E' и $\tan\delta$ определены значения модуля упругости каучуков и вулканизатов в стеклообразном и высокоэластическом состоянии, измерены истинные температуры стеклования. Показано, что вулканизация незначительно влияет на процесс релаксационного α -перехода.

Результаты исследования прочности и удлинения при растяжении вулканизатов исследованных фторкаучуков, остаточной деформации при сжатии свидетельствуют, что решающее влияние на эти параметры оказывают полярность каучука и параметры вулканизационной сетки. Аналогичная зависимость прослеживается также для вязкости по Муни сырых резиновых смесей.

Эффективность вулканизации каучуков была оценена по степени набухания резин в дихлорэтане. По снижению степени набухания фторкаучуки располагаются в ряду симбатно уменьшению их полярности (дипольного момента):

СКФ-26 (6,73%) > Элафтор 3061P (5,6%) > Элафтор 7075 (3,2%) > Элафтор 1000P (0,22%),

Выявленные в работе закономерности позволяют более обоснованно проводить выбор фторкаучуков для различных областей применения.

РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Студентка 2 курса магистратуры Фуфаева В.А.

Руководитель доктор химических наук профессор Никифорова Т.Е.
Ивановский государственный химико-технологический университет
victoriafufaeva@gmail.com

Аккумуляция тяжелых металлов в окружающей среде происходит в результате деятельности предприятий горнодобывающей, металлургической и машиностроительной промышленности [1]. Тяжелые металлы имеют тенденцию накапливаться в живых организмах. Ионы многих тяжелых металлов обладают цитотоксическим действием на организм человека, в частности, путем связывания с аминокислотами белков через $-NH_2$ и $-SH$ группы, инактивируя ряд ферментов и других биологически активных веществ [2]. Поэтому удаление тяжелых металлов из сточных вод с целью защиты здоровья населения и окружающей среды остается актуальной задачей. Токсичными тяжелыми металлами, заслуживающими особого внимания при очистке промышленных сточных вод, являются цинк, медь, никель, ртуть, кадмий, свинец и хром [3].

Цель нашего исследования – разработка модифицированного сорбента на основе хитозана с улучшенными сорбционными характеристиками по отношению к ионам меди(II) путем поверхностного модифицирования гранул, сшитого хитозана 2-этилимидазолатом никеля, как в отсутствие, так и в присутствии поверхностно-активного вещества.

Показано, что наиболее оптимальными условиями для получения модифицированного сорбента является сборка 2-этилимидазолат никеля на поверхности сшитых гранул хитозана в присутствии поверхностно-активного вещества (мягкого темплата) и депротонирующего агента. При этом происходит увеличение максимальной сорбционной емкости в 3,8 раза и сокращение времени достижения адсорбционного равновесия до 60 мин, по сравнению с сшитыми гранулами хитозана. Установлено, что адсорбция ионов металла в присутствии модифицированного сорбента на основе хитозана, полученного в оптимальных условиях, протекает наиболее интенсивно и имеет ионообменную природу. Разработанные модифицированные сорбенты на основе хитозана могут быть предложены в качестве альтернативы промышленным катионитам для доочистки водных растворов от ионов тяжелых металлов.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

Литература

1. Y. Chen, X. Bai, Z. Ye, *Nanomaterials*. **2020**, *10*, 8.
2. A. Azimi, A. Azari, M. Rezakazemi, M. Ansarpour, *ChemBioEng. Rev.* **2017**, *4*, 1.
3. W. Zhang, Y. An, S. Li, Z. Liu, Z. Chen, Y. Ren, X. Wang, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 1.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА И УПАКОВКИ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Студентка 2 курса магистратуры Харламова К.И.
Руководитель профессор Симонов-Емельянов И.Д.
РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова
kseenka.kh@gmail.com

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) нашли широкое применение в различных областях науки и техники, которое обусловлено возможностью получения материалов в широком диапазоне физико-механических, эксплуатационных и др. свойств.

При создании ДНПКМ было предложено описание дисперсной структуры в обобщенных (Θ , V) и приведенных (Θ/V и Θ/S_n) параметрах, что позволяет прогнозировать тип дисперсной структуры (РС – разбавленные, ННС – низко-наполненные, СНС – средне-наполненные и ВНС – высоконаполненные системы) и оценить комплекс физико-механических характеристик разных структур [1].

Целью работы является определение оптимальных параметров и критериев для создания типа дисперсной структуры ДНПКМ с максимальной прочностью.

В качестве матрицы ДНПКМ был выбран фурфуролацетоновый мономер (ФАМ) с отвердителем – бензолсульфокислота, а в качестве наполнителя – диоксид кремния (SiO_2) с разной удельной поверхностью ($S_{уд}$ –0,01; 0,1, 1,0; 5,0; 10 $\text{m}^2/\text{г}$), размером (от 0,2 до 200 $\mu\text{м}$) и упаковкой частиц (ϕ_m). Структура определяет свойства ДНПКМ.

Установлены оптимальные обобщенный ($\Theta \approx 0,55$ об. д.) и приведенные параметры ($\Theta/V \approx 2,5$ и $\Theta/S_n \approx 1$) дисперсной структуры, а также тип структуры (СНС-1) ДНПКМ на основе мономер ФАМ + БСК + SiO_2 для получения максимальной прочности при растяжении (рис. 1). Указанные параметры и тип структуры ДНПКМ достигаются введением в полимерную матрицу частиц диоксида кремния с $S_{уд} \approx 1 \text{ m}^2/\text{г}$ и диаметром $\sim 2,0 \mu\text{м}$ при их содержании $\sim 0,20-0,25$ об. д..

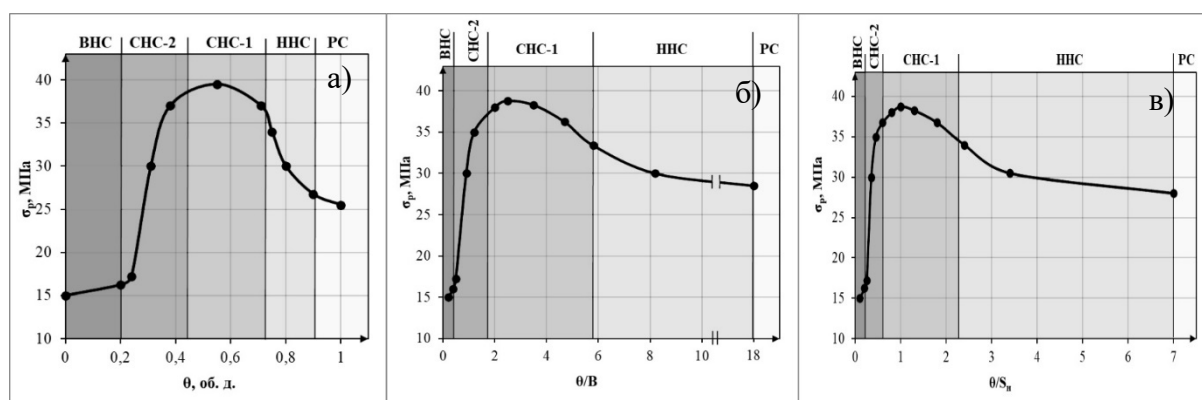


Рис. Зависимость σ_p ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO_2 от обобщенного параметра Θ (а) и приведенных (Θ/V , Θ/S_n) (б, в) для разных типов дисперсных структур

Литература

1. I.D. Simonov-Emelyanov, K.I. Kharlamova, *Theor. Found. Chem. Eng.*, **2020**, 54, 6.

**РАЗРАБОТКА ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ОЛИГОМЕРАМИ МЕТАКРИЛОВОГО РЯДА**

Студент 1 курса магистратуры Черемисин А.А.
Руководитель доктор технических наук Ваниев М.А.
Волгоградский государственный технический университет
tcheremisin.anton@yandex.ru

В нефтегазодобывающей промышленности находят широкое применение пакерные устройства, основным назначением которых является изоляция водопритока в нефтяных и газовых скважинах, а также разобщение пластов с целью предотвращения межпластовых перетоков [1, 2]. В этой связи, создание новых материалов, набухающих в скважинных флюидах различной минерализации, является актуальной задачей.

Представляемая работа посвящена исследованию влияния соединений метакрилового ряда (2-гидроксиэтилметакрилат, диметакрилат полиэтиленгликоля, триметилпропантриметакрилат, (2,2-бис[4-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси) фенил] пропан, диметакрилат триэтиленгликоля), а также полиизоцианата на набухание вулканизатов на основе сополимера этилена, пропилена и дициклопентадиена, модифицированных водонабухающим реагентом – натрий-карбоксиметилцеллюлозой. Рецептуры резин также включали технический углерод, стеариновую кислоту, глицерин, оксид цинка и ди-трет-бутил-перокси-диизопропилбензол в качестве вулканизирующего агента.

В результате реометрических исследований установлено, что при введении всех использованных соединений скорость и степень вулканизации возрастает по сравнению с образцом, не содержащим олигомерную добавку. Наибольший эффект зарегистрирован в случае применения полиизоцианата. Степень сшивания, оцененная по разности между максимальным и минимальным крутящими моментами, составила 64,28 Нм.

Контроль изменения степени набухания резин показал, что с самого начала процесс набухания наиболее активно развивается в образцах, содержащих диметакрилатполиэтиленгликоля, что связано со сравнительно более высокой гидрофильностью этого соединения. Эластомерам, модифицированным этой добавкой, характерна и максимальная степень набухания в воде, которая достигает 130 % по истечении 80 суток экспозиции. Вместе с тем, установлено, что по сравнению с водой степень набухания в 5 % водных растворах хлорида натрия и калия несколько ниже и находится в пределах 75 – 95 %. Высказано предположение, что это обусловлено спецификой диффузионных процессов, характерных для солевых растворов.

Оценка уровня сохранения прочностных свойств эластомеров до и после контакта со средами, имитирующими скважинные флюиды, показала снижение характеристик не более чем на 20 %, что удовлетворяет требованиям для резин такого функционального назначения. Полученные результаты легли в основу разработки рецептур эластомеров для практической апробации.

Литература

1. L.M. Polgar *Reviews in Chemical Engineering*, **2019**, 1, p.45.
2. Ш.П. Казымов, Э.С. Абдуллаева, Н.М. Раджабов, *Научные труды*, **2015**, №3, с. 43.

КОНСТРУИРОВАНИЕ АКРИЛАМИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИМИ ПОРФИРИНАМИ

Студент 2 курса магистратуры Шилов И.В.

Руководитель к.х.н. н.с. Печникова Н.Л.

Ивановский химико-технологический университет
Schilovivan.2013@yandex.ru

Последние несколько десятилетий перспективными направлениями современной химии высокомолекулярных соединений является создание наноструктурированных гибридных и *Smart*-полимеров, способных выполнять определенные функции, реагируя на внешнее воздействие. Умные полимеры используются для создания датчиков, производства гидрогелей, биоразлагаемой упаковки и, в значительной степени, в биомедицинской инженерии. Они могут быть получены различными способами для выполнения определенных функций – от контролируемого высвобождения лекарственных средств до селективного катализа окислительно-восстановительных процессов [1, 2].

Задачей работы является получение водорастворимых порфиринопolyмеров и гидрогелей на основе акриламида и порфиринов, имеющих на периферии макромолекулы различного количество функциональных групп. В основу синтеза была положена реакция радикальной сополимеризации акриламида с винилсодержащими порфиринами в растворе диоксана. В качестве сшивающего агента использовали N, N'-метилден-*бис*-акриламид. Варьирование содержания исходных компонентов позволило получить гидрогели различного строения и с различной степенью сшивки.

Использование микроволнового излучения для синтеза таких систем дало возможность сократить время реакции сополимеризации и направленно получать полимеры заданной структуры. Степень чистоты исходных соединений контролировали с помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии.

Таким образом, были получены порфиринопolyмеры с различным содержанием тетрапиррольных фрагментов в боковой цепи. Полученные сополимеры и гидрогели были исследованы с использованием методов электронной спектроскопии, спектро-флуориметрии и сканирующей электронной микроскопии.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (Проект № FZZW-2020– 0008).

Литература

1. О.И. Койфман, Т.А. Агеева, *Порфиринопolyмеры: синтез, свойства, применение*. М.: ЛЕНАНД, **2018**, 300 с.
2. Y. Lu, G. Song, B. He, H. Zhang, X. Wang, D. Zhou, W. Dai, *Advanced Functional Materials*, 2020, 30, 13.

МОДИФИКАЦИЯ ДОРОЖНЫХ БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ ИХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ

Студентка 2 курса магистратуры Шляпцева М.Д.
Руководитель доктор технических наук профессор Наумова Ю.А.
РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова
maria.shlyaptseva@ya.ru

Вклад битумного вяжущего в образование низкотемпературных трещин дорожного покрытия составляет 90% [1]. За счёт повышения морозостойкости битумных материалов полимерными модификаторами можно значительно повысить качество и долговечность дорожных одежд. Цель работы – разработка рецептур для получения дорожных полимерно-битумных материалов, обладающих улучшенным комплексом свойств, а также стабильностью при транспортировке и хранении.

Ключом к устранению преждевременного низкотемпературного разрушения дорожного покрытия является эффективность принимаемых рецептурно-технологических решений, которая напрямую связана с грамотным вовлечением современного лабораторного оборудования, а также методическое обеспечение проводимых испытаний согласно ГОСТ Р последнего поколения.

Сопоставительный анализ принятых в настоящее время в России и за рубежом методик по оценке низкотемпературных свойств битумных материалов показал, что на данный момент не существует методики, обеспечивающей высокую воспроизводимость результатов одновременно с удобством пробоподготовки. Однако наиболее эффективным и доступным на сегодняшний день является метод с использованием реометра динамического сдвига (dynamic shear rheometer, DSR) и измерительной геометрии «плита-плита» диаметра 4 мм.

Было проведено систематическое исследование на базе реологических испытаний с помощью DSR реометра влияния бутадиев-стирольного термоэластопласта (БСТЭП) в сочетании с серой на комплекс реологических характеристик (комплексный модуль G^* , модули G' , G'' , фазовый угол δ) битума дорожного марки БНД 90/130 согласно ГОСТ Р 58400.9-2019 в расширенном температурном и частотном интервале (+2...-28°C; 0,1...250 рад/с).

В результате установлены несовершенства ГОСТ Р 58400.9-2019, связанные с недостаточностью указаний по пробоподготовке образцов с учётом геометрии плит, критериям выбора рекомендуемых диапазонов температур и частот испытаний, обоснованностью применения принципа температурно-временной суперпозиции для расчёта параметров, отражающих низкотемпературные свойства полимерно-битумных материалов.

Анализ результатов совместного влияния БСТЭП и серы на битумное вяжущее, полученных на основании определения температуры хрупкости по Фраасу и жёсткости S , продемонстрировал, что для прогнозирования сопротивления дорожных материалов низкотемпературному растрескиванию целесообразно применять ГОСТ Р 58400.9-2019. Для увеличения устойчивости БНД 90/130 к низкотемпературному растрескиванию рекомендовано применение системы БСТЭП-сера в соотношении 5-0,15 масс.ч.

Литература

1. M.N. Partl, H.U. Bahia, *State-of-the-Art Report of the RILEM. Springer. 2013, IX, 19.*

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КРАХМАЛА

Студентка 4 курса Шумилова Е.Ю.
Руководитель к.х.н. Протопопов А.В.

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова
esumilova87@gmail.com

Крахмал является важным пищевым продуктом и универсальным биоматериалом, используемым для различных целей во многих отраслях, включая пищевую и текстильную промышленность, здравоохранение, химический и машиностроительный сектор. Универсальность крахмала во многом определяется его физико-химическими свойствами и функциональными возможностями. Однако крахмал в своей нативной форме имеет ограниченную функциональность. Поэтому физическое или химическое модифицирование крахмала представляет собой перспективную и практически значимую задачу для исследований [1]. Сложные эфиры крахмала широко применяются в различных отраслях промышленности, что указывает на актуальность нашей разработки.

Цель работы заключается в улучшении свойств крахмала за счёт получения его сложных эфиров для их практического использования. Задача исследования состоит в разработке оптимального способа модифицирования картофельного крахмала янтарным ангидридом.

В ходе проведенной работы были получены сложные эфиры крахмала с янтарной кислотой с различной степенью замещения. Степень замещения модифицированного крахмала полученного без использования катализатора равна 1, при использовании катализатора (сульфата алюминия) степень замещения равна 3. Были рассчитаны кинетические параметры процесса этерификации крахмала янтарным ангидридом. Константа скорости в присутствии катализатора возрастает в среднем в 3 раза. Энтальпия активации для переходного комплекса сопоставима с энергией активации, рассчитанной по уравнению Аррениуса.

Для полученных продуктов изучено влияние рН на структурообразование, определена изоэлектрическая точка, которая наблюдается при рН6, что позволяет использовать полученный продукт в нейтральных средах.

Литература

1. N. Raj, N. Dalal, V. Bisht and U. Dhakar, *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, **2020**, 9(1), 1718-1724.



НОМИНАЦИЯ 2

ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

**Секция:
«Технология неорганических
веществ и материалов»**



ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Студент 2 курса Акимов И.М.

Руководитель доцент Митина Н.А.

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет

ima8@tpu.ru

Достоинствами анортитовой $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (CAS) керамики являются относительно невысокий коэффициент термического расширения, более низкая температура спекания и меньшее значение диэлектрической проницаемости по сравнению с муллитовой керамикой, что имеет большое значение для технологии электроизоляционных материалов. Для регулирования и улучшения свойств анортитовых материалов в технологии керамики широко применяется их допирование BaO, что способствует образованию в процессе синтеза второй кристаллической фазы цельзиана $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (BAS).

Установлено, что твердофазная реакция получения анортита и цельзиана из минерального сырья начинается при температуре выше 1000 °С. При температуре 1200 °С кристаллические фазы полностью формируются. Дальнейшее повышение температуры не сказывается на фазовом составе получаемых материалов. Температура спекания материалов составила 1400 °С. Фазовый состав полученных материалов не отличается от фазового состава спеков.

Предел прочности при трехточечном изгибе мало зависит от состава материалов и в среднем равен 115 МПа. Однако у материала с проектируемым содержанием цельзиана 10мас. % предел прочности при изгибе составил 104,5 МПа. Это объясняется тем, что в нем больше стеклофазы, чем в материалах с меньшим содержанием цельзиана, но её количество ещё недостаточно для получения плотноспеченного изделия. Также установлено, что при увеличении содержания карбоната бария в исходной шихте увеличивается количество стеклофазы в получаемой керамике.

ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВОЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, ЛЕГИРОВАННОГО ИТТЕРБИЕМ

Студент 4 курса Булыга Д.В.

Руководитель доктор химических наук Евстропьев С.К.

Университет ИТМО

dmbulyga@yandex.ru

Алюмоиттриевый гранат (АИГ), активированный иттербием, широко используется при создании мощных и эффективных лазеров для инфракрасной области спектра. Близкий ионный радиус Y_i и Y_b позволяет вводить иттербий в кристаллы АИГ без заметных искажений кристаллической решетки. Однако выращивание крупных кристаллов АИГ является весьма трудоемким процессом. Полезные свойства, которыми обладают кристаллы, характерны также для керамических материалов, причем технологический процесс производства керамики проще и дешевле [1]. Однако для создания прозрачных лазерных керамик путем спекания кристаллических порошков необходима разработка методики синтеза порошков со средним размером частиц меньше длины волны света, поглощаемого и излучаемого материалом.

Для создания нанопорошков широко используются жидкостные методы, позволяющие снизить температуру синтеза по сравнению с классическими твердофазными методами. К жидкостным методам относится полимерно-солевой метод, заключающийся в термообработке полимерно-солевой композиции, полученной путем высушивания раствора, содержащего соли металлов и поливинилпирролидон (ПВП) [2]. Полимер играет двойную роль в процессе синтеза, а именно повышает однородность раствора при высушивании и увеличивает дисперсность порошков при термообработке из-за выделения большого объема газов при разложении.

В ходе работы был проведен полимерно-солевой синтез нанодисперсного АИГ, активированного иттербием. При увеличении концентрации Y_b в материале уменьшается время жизни люминесценции, что, вероятно, связано с дефектностью кристаллов, обусловленной их малыми размерами и низкой температурой синтеза. Был подтвержден факт повышения дисперсности порошков при добавлении ПВП, который также влияет на морфологию частиц и размер их агломератов (рис.). Показана возможность синтеза нанокристаллов АИГ при температуре 900 °С, что на 600 °С меньше, чем при твердофазном синтезе. Средний размер частиц увеличивается при повышении температуры синтеза и составляет 18-35 нм, что намного меньше длин волн поглощения (975 нм) и излучения (1030 нм) ионов иттербия. Таким образом, полимерно-солевой метод может быть использован при синтезе нанопорошков YAG для создания прозрачной лазерной керамики.

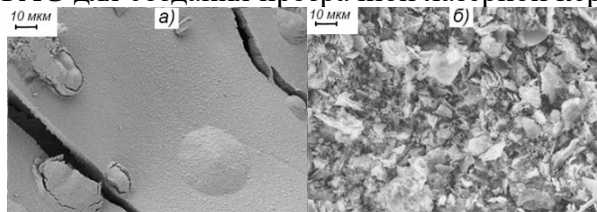


Рис. СЭМ-изображения агломератов наночастиц порошков YAG

Литература

1. J. Li, *IJRMHM*. **2013**, 39, 44.
2. I.S. Sokolov, *Opt. Eng.* **2019**, 52, 027103.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ WO₃

Студентка 2 курса магистратуры Гломбоцкая Н.В.

Руководитель к.т.н. Фадейкина И.Н.

Государственный университет «Дубна»

e-maillarson_tuta@rambler.ru

Электрохромные материалы получают все большее распространение. Разработка и оптимизация способов получения таких материалов – актуальная научная задача. В работе получали золь-гель методом электрохромный материал на основе триоксида вольфрама в виде тонкой кристаллической пленки на проводящем стекле. Золь, полученный из ацетопероксвольфрамовой кислоты наносили методом *dip-coating* при разной скорости подъема температуры, затем сушили и отжигали. Далее для образцов получали вольт-амперные, спектрофотометрические характеристики и проводили рентгенфазовый анализ.

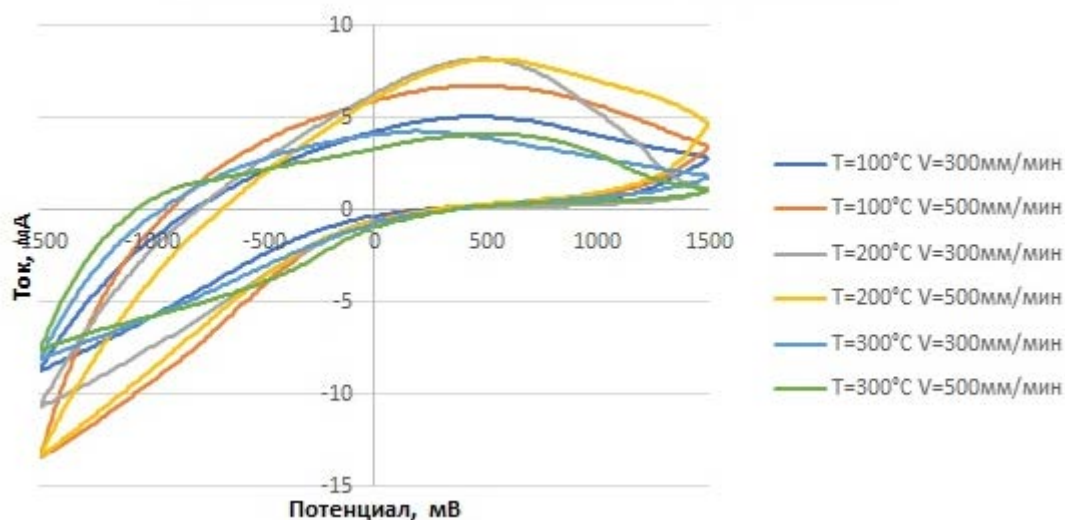


Рис. Общий вид циклических вольт-амперограмм для 6 образцов

На основании циклических вольт-амперограмм рассчитали для образцов коэффициент диффузии, ионную емкость и удельное поверхностное сопротивление. Через спектры поглощения определили ширину запрещенной зоны для образцов: для отожженного при температуре 100 °С составила примерно 3,6 эВ, 200 °С – 3,7 эВ, 300 °С – 3,4 эВ. Рентгенфазовый анализ показал наличие в образцах двух фаз. По всем суммарным показателям было установлено, что скорость подъема температуры образца при использовании *dip-coating* не оказывает значительного влияния на характеристики. А температура сушки и отжига является существенным фактором при формировании кристаллической структуры. Образцы с температурой отжига 200 °С показали хорошие результаты, что позволит использовать такие покрытия в качестве электрохромного материала.

Литература

1. M. Sharbatdaran, A. Novinrooz, H. Noorkojouri, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **2006**, т. 25, № 2, с. 25-29.

ПРОЗРАЧНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ СУСПЕНЗИИ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНОВЫХ И СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ ГИБКОЙ И ПЕЧАТНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Студент 4 курса Дарханов Е.В., студент 2 курса магистратуры Веретенников М.Р.

Руководитель начальник лаборатории «НИИГрафит» Данилов Е.А.

НИИ конструкционных материалов на основе графита "НИИГрафит"

makaroch817@gmail.com

Одним из основных направлений развития современной электроники и технологии функциональных материалов со специальными свойствами является переход к планарным пленочным технологиям и нанесению омических контактных поверхностей с помощью аддитивных технологий. В настоящее время для этих целей часто применяются покрытия на основе оксида индия и олова (ИТО) с самыми высокими показателями электропроводности и прозрачности. Широко распространены суспензии (чернила) на основе серебряных наночастиц и активно исследуются суспензии графена. Наиболее часто для получения наночастиц серебра применяются методы полиольного синтеза на основе восстановления нитрата серебра многоатомными спиртами в присутствии стабилизаторов (ПАВ) и инициаторов кристаллизации (хлорид серебра и бромид калия) при повышенных температурах. Однако эффекты, оказывающие влияние на синтез, до сих пор не ясны.

Таким образом, целью работы является исследование влияния условий синтеза серебряных наночастиц полиольным методом на их размеры, а также на оптические и электрические свойства проводящих чернил на их основе; сравнение плёнок на основе суспензий серебряных наночастиц, суспензий графена и гибридных графен-серебряных суспензий с промышленно используемыми проводящими покрытиями.

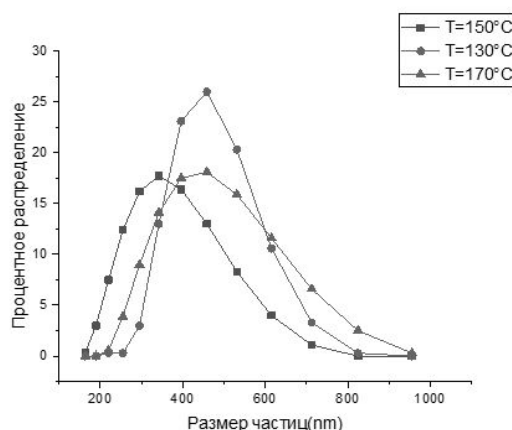


Рис. Процентное распределение серебряных наностержней по размерам при разных температурах синтеза

В результате установлено влияние температуры процесса и концентрации стабилизатора на размер наночастиц. Показано, что полиольный метод синтеза перспективен для получения наночастиц серебра, пригодных для нанесения методами печати, а использование гибридных графен-серебряных систем позволяет получать чернила, превосходящие по свойствам коммерческие аналоги.

Литература

1. Y. Tang et al., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **2014**, 25,7, С. 2929.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВ LSX РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Студентка 5 курса специалитета Жирнова Е.Д.

Руководитель к.х.н. н.с. Павлова И.Н.

Башкирский государственный университет

zed61198@gmail.com

Цеолиты используются во многих промышленных процессах, в том числе происходящих при высоких температурах. Термообработка может приводить к значительной аморфизации кристаллических решеток цеолитов, сопровождающейся резким снижением значений удельной поверхности и суммарного объема пор, что приводит к пагубному воздействию на их адсорбционные свойства. В настоящее время в литературе отсутствует полная информация о поведении цеолита LSX различного дисперсного состава при термической обработке. Поэтому цель работы заключалась в сравнении термической стабильности низкомолекулярных цеолитов LSX различной дисперсности.

Эксперименты проводили на цеолитах, полученных по методике, описанной в [1]. Дериватографический анализ образцов проводили на дериватографе Q-1500D со скоростью подъема температуры $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, в интервале температур от 25 до 1000°C . Для оценки термической стабильности цеолит LSX подвергали термообработке при 550, 650 и 750°C в изотермическом режиме в атмосфере воздуха в течение 4 часов. Дифрактограммы получали на дифрактометре Ultima IV “Rigaku” в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ излучении в области углов от 3 до 50 по 2θ с шагом 0.5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 с. Рентгенофазовый анализ проводили сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных pdf 2 (Rigaku). Морфологию и размер кристаллов образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 10 мм.

Результаты исследований позволили расширить существующие представления о термической стабильности цеолитов LSX, необходимые для разработки более высококачественных адсорбентов. Было установлено, что синтезированные крупнодисперсные образцы цеолита LSX термически стабильны при термообработках от 550 до 750°C .

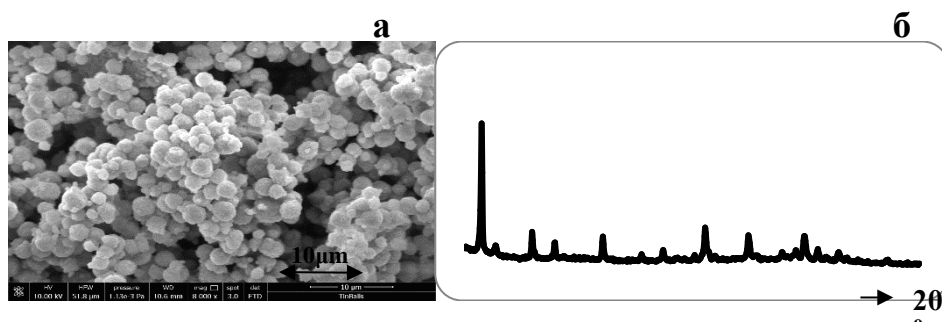


Рис. СЭМ при увеличении в 8000 раз (а) и РФА (б) термически стабильного цеолита NaKLSX после термообработки при 750°C .

Литература

1. I.N. Pavlova, O.S. Travkina, G.F. Garieva, *Petroleum Chemistry*, **2020**, 60, 8, pp. 903–908.

ВЛИЯНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМАЗОЧНОГО МАТЕРИАЛА

Студентка 2 курса магистратуры Загребельная А.И.
 Руководитель профессор Бурлакова В.Э.
 Донской Государственный Технический Университет
 Alena-Zagrebelsnaya@rambler.ru

В работе предлагается легкодоступный метод получения медьсодержащих трибологических наноматериалов термолизом формиата меди(II) при 300°C. Трибологические характеристики полученных наноматериалов исследовали на УМТ-200. Размер частиц медьсодержащих наноматериалов измеряли методом атомно-силовой микроскопии. На рис. приведено 2-D изображение материала, полученного термолизом.

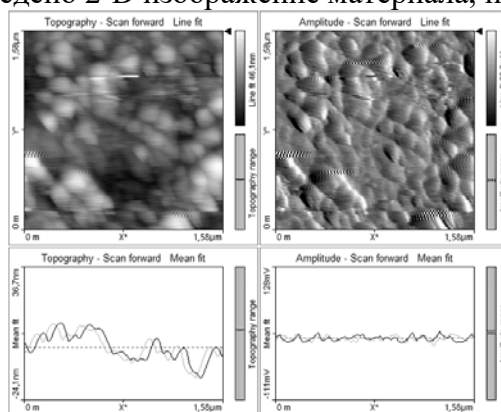


Рис. 2-D изображение полученных наноматериалов методом термического разложения формиата меди

Из результатов видно, что частицы наноматериалов имеют размер от 50 до 100 нм. Однако со временем эти частицы агрегируют с образованием крупных агломератов размером до 500 нм.

Трибологические характеристики медьсодержащих наноматериалов на основе формиата меди(II) были проанализированы как добавки к вазелиновому маслу с использованием трибометра с штифтом на диске (концентрация добавки 0,025–0,2%, нормальные нагрузки 49–245 Н, частота вращения 200 об / мин).

Оптимальная концентрация наноматериалов, при которой коэффициент трения самый низкий 0,0025 % масс. Увеличение нагрузки до 147 Н приводит к снижению коэффициента трения. Показано, что увеличение нагрузки приводит к уменьшению коэффициента трения. Такие изменения связаны с образованием на поверхности стали антифрикционной медной трибо-пленки, которая значительно снижает контактные напряжения в зоне трения и предотвращает износ трибопары.

Литература

1. Ф. П. Боуден, Д. Тейбор, Трение и смазка твердых тел // М.: Машиностроение, 1968. – Т. 26.
2. Д. Н. Гаркунов, Триботехника // М.: Машиностроение, 1985. – 424 с.
3. А.А. Поляков, Трение на основе самоорганизации. – Наука, 1992.

РАЗРАБОТКА МАСШТАБИРУЕМОЙ МЕТОДИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ГРАФЕНОПОДОБНОГО МАТЕРИАЛА КАК ПРОВОДЯЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Студентка 3 курса Кирьянова А.В.

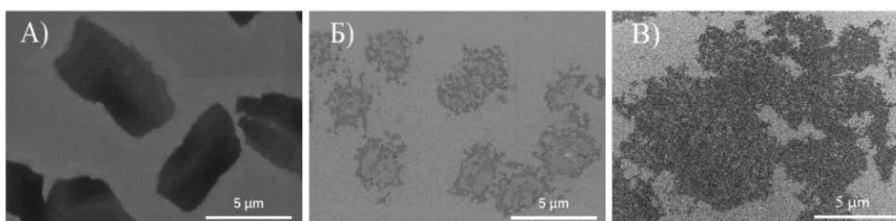
Руководители: к.х.н. О.О. Капитанова, С.Сюй

МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах

Vov-lena2010@yandex.ru

В настоящее время в качестве проводящей добавки для электродов литий-ионных аккумуляторов используют в основном сажу. Применение двумерных материалов (графена и его производных) способно кардинально уменьшить размер и вес накопителей энергии, а также существенно улучшить динамику электрохимических процессов. Наиболее распространенным способом получения производных графена является химический метод Хаммерса. Однако, использование концентрированных кислот и окислителей делает его экологически небезопасным. Также для получения химически синтезированного оксида графена необходима дополнительная стадия восстановительной обработки. Альтернативным является метод электрохимического окисления графита [1]. Он более экологичен и позволяет сразу получать частицы с низкой степенью окисленности. Однако, для данного метода характерны низкий выход 1-3-слойных частиц. Поэтому нашей целью стала оптимизация электрохимического синтеза графеноподобных частиц с контролируемой морфологией.

Нами установлено, что напряжение определяет латеральный размер частиц (от ~100 нм до ~5 мкм) и их толщину (от 1 до 50 слоев). Микроструктура и пористость частиц зависит от состава электролита и может достигать 22%.



РЭМ изображения продукта, полученного электрохимическим расщеплением и окислением графита в электролите на основе малеиновой кислоты (А); фталевой кислоты (Б); триптофана (В), соответственно.

Так, использование фталевой кислоты позволяют получать наноллисты оксида графена с развитой системой пор. В электролите на основе триптофана и малеиновой кислоты можно синтезировать сплошные частицы. Полученный электрохимический оксид графена был использован в качестве проводящей добавки в катодном материале на основе LiFePO_4 . Диспергируемость в полярных растворителях, полученных графеноподобных частиц позволила изготавливать электродные пасты с использованием воды. Нам удалось достичь удельной емкости электрохимической ячейки, соответствующей емкости используемой в промышленности системы, содержащей углеродные нанотрубки, которые диспергируются только в N-метилпирролидоне. Это существенно снижает стоимость и токсичность технологии изготовления электродов.

Литература

1. H.S.Wang et al., *Green Chem* **2018**, 20.

СИНТЕЗ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА ИЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ

Студентка 1 курса магистратуры Набатова А.С.

Руководитель к.т.н. Павлова Е.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

anastasia.nabatova@yandex.ru

В последние годы быстроразвивающейся отраслью науки становится нанокатализ, который включает использование наноматериалов для получения катализаторов с 100% селективностью, чрезвычайно высокой активностью, низким потреблением энергии и долгим сроком службы. Это может быть достигнуто только путем точного контроля размеров, формы, пространственного распределения, состава поверхности и электронной структуры, термической и химической стабильности отдельных наноконпонентов. Понимание закономерностей наноструктурированных материалов для катализа с улучшенными по сравнению имеющимися аналогами характеристиками обусловило выбор темы исследования. Необходимо отметить, что наноразмерный Al_2O_3 имеет важные достоинства: теплоизоляционные, огнеупорные, каталитические и адсорбционные свойства нанопорошков Al_2O_3 в несколько раз выше, чем у компактного оксида.

Поэтому целью нашей работы стало получение наноразмерных частиц оксида алюминия методом растворного горения и изучение возможности их применения в качестве носителя катализатора. Исходным сырьем являлся $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, в качестве топлива использовались мочевины и глицин. В ходе исследования были получены структурные характеристики образцов, элементный состав и результаты сравнения разных топлив для растворного горения.

На основе результатов проведенных исследований было установлено, что на формирование наноразмерного оксида алюминия оказывает влияние, прежде всего, режим горения, который обеспечивается регулированием не только вида инициатора горения, соотношения окислитель/восстановитель, но рядом других факторов. Также можно утверждать, что синтезированный оксид алюминия пригоден в качестве носителя катализатора окисления водорода. Выдвинуто предположение о том, что этот носитель также пригоден для катализатора окисления CO.

Литература

1. В.А. Новиков, И.А. Фирсова, *Современные материалы, техника и технологии*, **2017**, 6 (14), с. 93-99.
2. В.В. Азарцова, А.С. Набатова, Е.А. Павлова, *Неделя науки СПбГТИ (ТУ)*, **2019**, 9, С.9.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕН-КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ CeO_2

Студент 5 курса Пономарев И.В.

Руководитель к.х.н. Трусова Е.А.

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

IvanGforce@mail.ru

Композиты на основе графена и CeO_2 благодаря своим физико-химическим свойствам открывают большой простор при создании новых суперконденсаторов, мощных литиевых батарей, газовых сенсоров, нанопокровов для защиты от коррозии, (фото)катализаторов, материалов медико-биологического назначения. В работе представлен способ синтеза наноструктурированного композитного порошка на основе графена и CeO_2 . В основу способа положено сочетание золь-гель и сонохимических методов [1]. Церийсодержащий золь соединяют с суспензией графена в водно-органической среде и проводят процесс таким образом, что золь→гель переход происходит на поверхности листов графена, и последующая кристаллизация в ходе термообработки протекает на образовавшихся центрах, изолированных друг от друга. При этом лист графена выполняет функции «направляющего фактора», что приводит к появлению большего количества дефектов на поверхности кристаллитов (микродеформаций), чем в случае формирования порошка чистого CeO_2 . Графен формирует слоистую структуру агломератов, и изолированные нанокристаллы оксида металла оказываются инкорпорированными в эти разноориентированные слои, толщина которых составляет 2-5 нм. При этом графеновые листы ограничивают рост аморфных металлсодержащих частиц, предшественников кристаллитов CeO_2 , которые изолированно диспергированы в матрице графеновых листов. Синтезированные объекты были охарактеризованы с использованием комплекса инструментальных методов, включающего рентгеновскую дифракцию, просвечивающую электронную микроскопию с дифракцией электронов, просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, спектроскопию комбинационного рассеивания света и элементный анализ.

Разработанным способом удается получить наноструктурированный порошок композита графен- CeO_2 с повышенной дисперсностью фазы CeO_2 (менее 10 нм) и удельной поверхностью. Показано, что в порошке отсутствует химическое взаимодействие между графеном и CeO_2 , т.е. синтезированный композит является ван-дер-ваальсовой системой, и графен, защищенный от окисления, сохраняет свои уникальные электронные свойства. Предлагаемый способ является технологически перспективным для производства больших количеств порошков с потенциально широким спектром практических приложений. При этом технологическое воплощение лабораторного метода в условиях отечественного производства не требует сложного дорогостоящего оборудования. Экологическая приемлемость и экономичность технологии обусловлены использованием недорогих реагентов, практически не повышающих нагрузку на окружающую среду.

Работа выполнена в ИМЕТ РАН по государственному заданию 075-00328-21-00 при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00554_a).

Литература

1. Е.А. Trusova et al, *Diamond and Related Material*, **2018**, 85, 23.

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМОГО СИЛИЦИРОВАННОГО ГРАФИТА

Студентка 2 курса магистратуры Рыбакина И.С.^{1,2}.

Руководитель доктор технических наук Бейлина Н.Ю.^{1,2}.

¹НИИ конструкционных материалов на основе графита, «НИИГрафит»

²РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М. В. Ломоносова

rybakina.is@gmail.com

Объектом данного исследования является силицированный графит – материал для торцовых уплотнений нефтеперекачивающих насосных установок. Силицированный графит представляет собой углерод-керамический или углерод-карбидокремниевый композиционный материал, состоящий из наполнителя-искусственного графита и матрицы – карбида кремния, который образуется в результате взаимодействия графита с расплавом кремния [1]. В процессе жидкофазного взаимодействия часть кремния и графита остаются не прореагировавшими [2]. В работе изучается влияние структуры и чистоты кремния на химические и физические свойства получаемого силицированного графита и его эксплуатационные характеристики. Силицированный графит должен обладать высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред: концентрированных кипящих кислот, растворов щелочей и солей, расплавов черных и цветных металлов и нагретых до высоких температур газов. Однако с увеличением в силицированном графите содержания свободного кремния и уменьшением фазы карбида кремния стойкость материала уменьшается. Наиболее стойким к щелочам и кислотам является материал, в составе которого содержится максимальное количество карбида кремния и минимальное свободного кремния [1].

Содержание примесей и структура кремния напрямую зависят от способа его получения. Известно несколько способов получения кремния: метод Чохральского (получение монокристаллического кремния), Сименс-процесс (получение поликристаллического кремния высокой чистоты), рафинирование металлического кремния (получение поликристаллического кремния промышленных марок).

Наличие потенциального барьера на межзёренных границах у кремния снижает его химическую активность, поэтому более однородный кремний по структуре обладает большей реакционной способностью. Однако, примеси, содержащиеся в кремнии при получении силицированного графита, являются инициаторами зародышеобразования карбида кремния, тем самым увеличивая скорость и полноту реакции [1].

Неоднородная структура кремния в составе материала позволяет испытывать большую деформацию без разрушения, так как при воздействии нагрузки деформация происходит не в зернах кристалла, а между ними (меняется расстояние между зёрнами). Наличие примесей в кремнии при производстве силицированного графита приводит к снижению прочностных показателей получаемого материала. Также, неоднородная структура объясняет и наибольшее значение температурного коэффициента линейного расширения у силицированного графита.

Литература

- А.С. Тарабанов, Силицированный графит–М.: Металлургия, **1977**. 208 с.
O. Dezellus, *J. Mater. Sci.*, **2009**, *40*, p. 2307–2311.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО ВЕРМИКУЛИТА

Студентка 3 курса Севергина Е.С.

Руководитель профессор Гордина Н.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет

katya.severgina@mail.ru

Одним из наиболее эффективных и распространённых методов очистки сточных вод как от нефтепродуктов, так и от катионов металлов является адсорбционный метод. Этот метод целесообразно использовать не только при больших, но даже при низких концентрациях загрязняющих веществ. Современные адсорбционные системы очистки, являются относительно дорогостоящими и не всегда целесообразными для промышленного использования с экономической точки зрения. Наиболее эффективные адсорбенты органических соединений из водных растворов необходимо искать среди гидрофобных материалов, адсорбция на которых обусловлена преимущественно дисперсионными силами. Одним из таких объектов является механохимически активированный высокодисперсный вермикулитовый сорбент.

Цель нашей работы – изучение сорбционных свойств механохимически активированного вермикулита. Объект исследования – природный вермикулит Ковдорского вермикулитового месторождения со средним размером зерен до 0.6 мм. Химический состав вермикулита: SiO_2 (37.2 %), Al_2O_3 (6.2 %), CaO (15.3 %), Fe_2O_3 (19 %), MgO (13.1 %); активация природного вермикулита осуществлялась в вибрационной роliko-кольцевой мельнице (VM-4). В работе использовались следующие методы анализа: определение удельной поверхности (прибор «Sorbi®-MS»), определение концентрации нефтепродуктов флуориметрическим методом, который основан на экстракции нефтепродуктов из пробы малополярным растворителем (гексан) и измерением интенсивности флуоресценции экстракта на приборе «Флюорат-02».

Полученные зависимости сорбционной емкости сорбентов от начальной концентрации раствора являются кривыми I типа, и характерны для процесса адсорбции, протекающего на мезопористых твердых телах. При обработке адсорбционных кривых в линейных координатах изотерм Ленгмюра достоверность (R_2) составила 0.44, поэтому все дальнейшие расчеты сорбционных характеристик процесса проводились в линейных координатах модели Фрейндлиха. Результаты, полученные при линеаризации изотермы адсорбции нефтепродуктов, а также рассчитанные величины коэффициента распределения и степени заполнения поверхности указывают на тот факт, что адсорбция протекает по конкурентному механизму. Наилучшие показатели по сорбции нефтепродуктов показывает вермикулитовый сорбент с механохимической активацией в течение 10 минут и последующей термической обработкой при 400°C. По значению константы Фрейндлиха (K_F) установлено, что процесс адсорбции протекает интенсивнее в присутствии механохимически активированного образца. Таким образом, выявлено, что механохимическая активация повышает адсорбционные свойства вермикулитового сорбента.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЕРМИКУЛИТА

Студент 1 курса магистратуры Сеницын А.П.

Руководитель профессор Гордина Н.Е.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
sapsan.7604@gmail.com*

Перспективным и экологичным методом модифицирования структуры является механохимическая активация (МХА). Использование МХА заключается в том, что к активируемому материалу подводится механический импульс, который обеспечивает контакт между частицами твердой фазы, что приводит к взаимодействию между кристаллами, накоплению энергии, дефектов в кристаллической решетке материала. В современных литературных источниках большое количество исследований посвящено поиску и изучению поведения органических и неорганических материалов природного происхождения, обладающих адсорбционной способностью, при этом распространенных и недорогих. Вермикулит – слоистый гидросиликат, соответствует выше описанной группе минералов, однако для продуктивного применения в адсорбционных процессах, необходимо преобразование его структуры.

В качестве объекта исследования был выбран вермикулит Ковдорского вермикулитового месторождения, где средние размеры зерен составляли до 0,6 мм. Химический состав вермикулита: SiO₂ (37.2 %), Al₂O₃ (6.2 %), CaO (15.3 %), Fe₂O₃ (19 %), MgO (13.1 %). МХА вермикулита осуществлялась в вибрационной ролико-кольцевой мельнице VM-4. В работе использовались следующие методы анализа: рентгенофазовый анализ, ИК-спектрометрия, термогравиметрический анализ, определение удельной поверхности по методу БЭТ.

Установлено, что при увеличении количества подведенной энергии происходит ряд изменений: замечено разрушение гидратных слоев минерала, а также расслоение слюдяного пакета, вследствие чего он переходит в однослойное или двухслойное состояние. Измельчение в основном идет по оси *z*, следствием чего является уширение линии и уменьшение межслоевого пространства, что свидетельствует о разрушении структуры по слоям спайности. Уменьшение размеров кристаллитов в активированных образцах, рост дефектности и структурной неупорядоченности кристаллической решетки подтверждает снижение интенсивности рефлексов. Частичная перекристаллизация активированных образцов вермикулита с образованием новых кристаллических фаз флогопита $KMg_3[Si_3AlO_{10}]\cdot(F,OH)_2$ и энстатита $Mg_2(Si_2O_6)$ наблюдалась в результате термической обработки при 400°C, эти минералы соответствуют моноклинной сингонии. В результате термографических исследований наблюдались два перехода, которые были классифицированы тремя дискретными состояниями. С ростом времени МХА зафиксировано уменьшение областей когерентного рассеяния, повышение величин удельной поверхности, наблюдалась дегидратация с формированием новых гидратных состояний и расслоением слюдяного пакета. Количество гидратной воды в слюдяном пакете вермикулита изменялось пропорционально количеству подведенной энергии. В результате исследования получена серия сорбентов, на основе модифицированных образцов вермикулита.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР

(Тема № FZZW-2020-0010). При выполнении исследований привлекалось оборудование ЦКП ИГХТУ».

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Студентка 1 курса магистратуры Сушкова К.А.

Руководитель профессор Ильин А.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет
xeniyasuschkova@gmail.com

Сероводород, присутствующий в газах, провоцирует кислотную коррозию, которую в этом случае называют сероводородной коррозией. При этом значительно сокращается срок службы оборудования и аппаратуры при добыче, транспорте, переработке и использовании природного газа. Тщательная очистка газов от сероводорода необходима во многих химических производствах. Актуальность проблемы очистки газа от сероводорода усиливается требованиями обеспечения экологической безопасности при разработке сернистых месторождений, сокращением вредных выбросов в атмосферу.

В нашей работе исследована возможность получения сорбента – высокодисперсного оксида цинка – методом механохимической активации (МХА). В качестве исходного сырья использовали металлический цинк, технический оксид цинка с низкой удельной поверхностью и различные окислительные добавки.

На основании проведенных исследований показана возможность механохимического синтеза высокодисперсного оксида цинка с использованием аппаратов средней и высокой энергонапряженности. При МХА цинка в органической окислительной среде с получением оксалата и ацетата цинка достигается наибольшая степень окисления, и температура прокаливания данных соединений составляет 250°C, что гораздо ниже температуры прокаливания смеси металлического цинка и его оксида, полученной при взаимодействии цинка с водой.

Таким образом, получение активного оксида цинка можно реализовать путем 2-ступенчатого процесса. На первой стадии в условиях МХА образуется система, состоящая из металлической фазы и оксида, а на второй – в условиях термолиза протекают процессы окисления остаточного количества металла до оксида.

Литература

1. Патент RU 2541081C1. Сорбент для очистки нефтяных газов от сероводорода. Опубликовано: 10.06.2015.
2. A.I. Gavrilov, O.O. Kapitanova, A.N. Baranov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2012**, 1182.
3. В.Ю. Прокофьев, *Химия и химическая технология*, **2015**, 50.
4. А.А. Il'in, N.N. Smirnov, R.N. Romyantsev, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2014**. 1412.
5. М.М. Kasumov, *Technical Physics*, **2012**, 1304.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $TiO_2-SiO_2-ZrO_2$ В ПРИЛОЖЕНИИ К СИНТЕЗУ НОВЫХ ПОКРЫТИЙ ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ АЭС

Студент 5 курса Тимчук А.В.

Руководитель к.х.н. доцент Альмяшев В.И.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
tricktimy@yandex.ru*

Исследование направлено на решение фундаментальной научной проблемы обеспечения безопасности АЭС. Актуальное решение проблемы предполагается найти в результате получения фундаментальной экспериментальной физико-химической информации о фазовых равновесиях в системе, содержащей компоненты перспективных конструкционных и функциональных материалов ядерных реакторов нового поколения ($Ti-Si-Al-Zr-Hf-C-O$), в частности, новых материалов оболочек тепловыделяющих элементов на АЭС.

При разработке ядерных энергетических установок IV поколения особенно остро встает проблема выбора материала оболочки, который должен обеспечивать устойчивость к высокотемпературной деградации и быть одновременно прочным, пластичным и устойчивым к длительным радиационным воздействиям.

Одним из наиболее перспективных материалов для оболочек твэлов выступают МАХ-фазы. МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений, отвечающих условной формуле $M_{n+1}AX_n$, где М – переходный *d*-металл; А – *p*-элемент; X – углерод или азот. Слоистые тройные карбиды *d*- и *p*-элементов проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики: малую плотность; высокую тепло- и электропроводность; высокую прочность; превосходную коррозионную стойкость в агрессивных жидких средах, стойкость к высокотемпературному окислению, имеют высокую температуру плавления [1].

Из всех оксидных разрезов системы $Ti-Si-Al-Zr-Hf-C-O$, именно для данной системы $TiO_2-SiO_2-ZrO_2$ существует необходимость уточнения геометрической модели фазовой диаграммы как промежуточного шага к построению геометрических моделей диаграмм состояния карбидных и оксикарбидных тройных систем – целевых систем при синтезе МАХ-фаз. Опубликованные ранее исследования [2] требуют уточнения топологии поверхности ликвидуса и границы области расщепления.

В нашей работе синтезирован ряд соединений бинарной системы ZrO_2-TiO_2 , образцов в псевдобинарной системе $TiO_2-ZrSiO_4$, в разрезе, отвечающем эквимольному соотношению $SiO_2:TiO_2$, и в разрезе, отвечающему фиксированному содержанию SiO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-Росатом (грант № 20-21-00056).

Литература

1. А.А. Сметкин, Ю.К. Майорова, Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. **2015**, 17, 4, 120–138.
2. S.V. Ramani et al. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. **1971**, 30, 2, p. 33-56.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ВИСМУТА МЕТОДОМ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Студентка 2 курса Финаева О.А.

Руководитель доцент Храменкова А.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

имени М.И. Платова

olya.finayeva.01@bk.ru

Ферриты висмута (BFO) и покрытия на их основе являются удобными объектами для создания магнитоэлектрических материалов благодаря высоким значениям электрического и магнитного упорядочений. В результате сочетания сегнетоэлектрических, магнитных и сегнетоэластических свойств такие мультифункциональные материалы могут найти применение в сенсорной технике, сверхпортативных устройствах хранения информации, функциональных приборах [1].

Одним из перспективных методов получения покрытий на основе ферритов висмута является метод нестационарного электролиза, основанный на использовании переменного асимметричного тока промышленной частоты [2].

В нашей работе представлены результаты исследований по получению покрытий на поверхности стали на основе ферритов висмута методом нестационарного электролиза и исследование их поверхностных свойств.

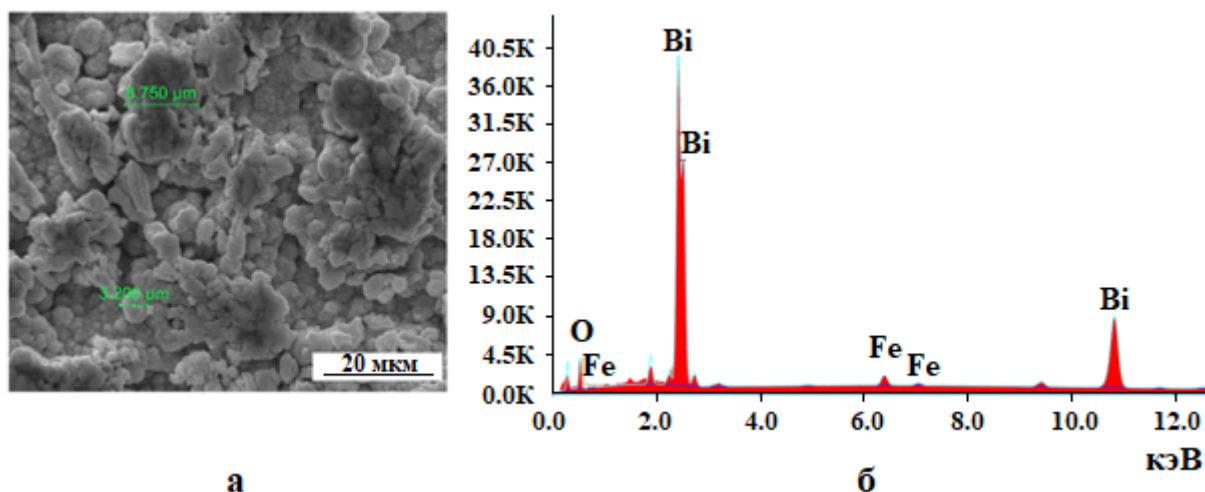


Рис. СЭМ – изображение поверхности покрытий на основе ферритов висмута (а) и EDAX – спектр

По данным рентгеноспектрального микроанализа основными элементами полученных покрытий являются железо, висмут и кислород, а морфология покрытий носит «островковый» характер, характерный для пленочных структур BFO.

Литература

1. R.S. Ganesh., S.K. Sharma, S. Sankar, *Current Applied Physics*. **2017**, 17. P. 409 – 416.
2. Zh.I. Bepalova, A.V. Khramenkova, *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. **2016**. 7 (3). P. 433-450.

**ПОЛУЧЕНИЕ СКУТТЕРУДИТОВ P-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ
МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Студентка 2 курса магистратуры Чернышова Е.В.

Руководитель д.-ф.м.н., профессор Ховайло В.В.

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
m152292@edu.misis.ru*

Скюттерудиты с *p*- и *n*- типом проводимости одни из наиболее эффективных термоэлектрических (ТЭ) материалов в интервале температур 500-700°C. ТЭ материалы – материалы, способные напрямую преобразовывать тепловую энергию электрическую. За последние 10 лет был достигнут значительный прогресс с точки зрения увеличения их ТЭ эффективности $zT = 1,5$ [1] для *n*-типа и $zT = 1,0$ для *p*-типа [2]. ТЭ эффективность которая выражается формулой ($zT = S^2\sigma T/\kappa$) в свою очередь определяется электро- и теплофизическими свойствами материала – коэффициентом Зеебека (*S*), электропроводностью (σ) и теплопроводностью (κ). Однако с индустриальной точки зрения наряду с высоким показателем zT требуется быстрый и масштабируемый метод получения материалов с минимальными энергозатратами, так как традиционные методы получения скюттерудита включают длительные высокотемпературные отжиги в кварцевых ампулах, часто отождествляемые с твердофазным синтезом, во время которых сложно контролировать стехиометрию и масса получаемого материала мала. В связи с этим вызывает особый интерес получение ТЭ материалов методами порошковой металлургии, такими как самораспространяющийся высокотемпературный синтез и механохимический синтез или реакционное искровое плазменное спекание (ИПС).

Наша работа посвящена разработке и оптимизации метода получения скюттерудитов механохимическим синтезом. В качестве объектов исследования были выбраны скюттерудиты *p*-типа химического состава $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$.

Экспериментально были подобраны оптимальные параметры синтеза – время и скорость механического помола, что позволило получить фазу скюттерудита состава $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ за время, не превышающее 90 минут. Для измерения ТЭ свойств к образцам предъявляется ряд требований, поэтому порошковые материалы подвергаются компактированию методом ИПС, температуру которого также необходимо подобрать. Было установлено, что при температуре спекания выше 575 °С, в образцах выделялись вторичные фазы FeSb_2 и Sb . Также было проведено измерение коэффициента Зеебека и установлено, что наличие вторичных фаз приводит к снижению значений, а образец, полученный при 575 °С демонстрирует значения, близкие к литературным для образца, полученного традиционным методом [3].

Литература

1. V. V. Khovaylo, *J. Mater. Chem. A.*, **2017**. 7, 3541.
2. G. Tan, *J. Mater. Chem. A.*, **2013**. 1, 12657.
2. K. Nouneh. *J. Alloys Compd.*, **2007**.437, 39.



НОМИНАЦИЯ 2

ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

**Секция: «Общая химическая
технология, основной органический
и нефтехимический синтез»**



ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ КОМПОНЕНТОВ МАЗУТА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

Студентка 4 курса Зырянова П.И.

Руководитель н.с. инженер Кривцова К.Б.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
piz1@tpu.ru

На сегодняшний день в ресурсной базе преобладает нетрадиционное углеводородное сырьё: тяжелая нефть, природные битумы, тяжелые нефтяные остатки, использование которых в качестве источника легких фракций представляет большой интерес на мировом энергетическом рынке. Тяжелое нефтяное сырьё (ТНС) обогащено смолисто-асфальтеновыми веществами, которые обуславливают основные проблемы переработки. Вследствие этого возникает потребность в разработке новых и модернизации уже имеющихся процессов переработки нефти. Так, активно изучается возможность использования доноров водорода в сверхкритических условиях в переработке ТНС с целью увеличения степени его конверсии [1]. Цель нашей работы – исследование превращений компонентов мазута Усинской нефти в сверхкритических условиях.

Термолиз мазута проводили в реакторе-автоклаве с мешалкой объемом 60 см³. В качестве протодонорной добавки выбран изопропиловый спирт (ИПС) при соотношении сырьё: ИПС, равном 1:15, продолжительность воздействия составила 60 мин при температуре 400°C и давлении 27 МПа. Содержание смолисто-асфальтеновых веществ в жидких продуктах определяли «горячим» методом Гольде. Анализ по определению содержания общей серы в образцах был проведён с помощью энергодисперсионного рентгено-флуоресцентного анализатора «Спектроскан S» согласно ГОСТ Р 51947. Элементный состав определялся на CHNS-анализаторе Vario El Cube.

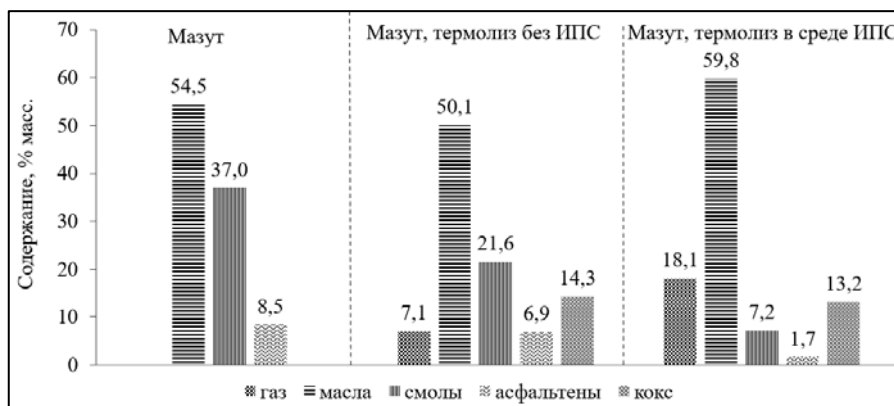


Рис. 1. Вещественный состав исходного мазута, мазута после экспериментов

Таким образом, под воздействием изопропилового спирта в сверхкритическом состоянии наблюдается существенное изменение в вещественном составе мазута по сравнению с мазутом после крекинга. Подтверждена эффективность изопропилового спирта как гидроалкилирующего агента, который способствует увеличению глубины деструкции смолисто-асфальтеновых веществ мазута при относительно невысоком коксообразовании.

Литература

1. P.Qiao, P.Tchoukov, *Energy and Fuels*, 2017, 31. 4, 3330-3337.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ВСПЕНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В КАЧЕСТВЕ СЕТЧАТОЙ НАСАДКИ В НАСАДОЧНЫХ КОНТАКТНЫХ АППАРАТАХ

Студентка 2 курса магистратуры Карпович А.А.
Руководитель к.т.н. доцент Кузнецова Н.А.
РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова
angelinakarpovich@yandex.ru

Использование полимерных материалов и композитов, технологические характеристики которых значительно превосходят аналогичные у традиционных материалов, применяемых для изготовления тепло-масообменных контактных устройств, может значительно повысить их эффективность и эффективность процессов в целом. Автором предложена объемная сетчатая насадка из вспененного полиэтилена (СППЭН), представляющая собой насадочные тела цилиндрической формы. Основные геометрические характеристики насадки представлены в табл.

Таблица. Геометрические характеристики насадки СППЭН

Свободный объем, м ³ /м ³	Удельная поверхность, м ² /м ³	Эквивалентный диаметр, м
0,6	760	0,000336

Применение объемных сетчатых полимерных насадок обеспечивает равномерность распределения воды по объему аппарата. Интенсификация процесса происходит за счет непрерывного обновления поверхности контакта фаз и турбулизации газо-жидкостного потока.

Гидродинамические испытания насадки СППЭН с ячеистой структурой, проведенные авторами, показали, что она обладает низким гидравлическим сопротивлением при развитой удельной поверхности, что должно положительно сказаться на энергосбережении тепловых и массообменных процессов.



Рис. а) внешний вид насадки СППЭН, б) 3D - модель насадки

Литература

1. А.Б. Голованчиков, Н.А. Меренцов, М.В. Топилин, А.В. Персидский, *Вестник технологического университета*, **2018**, т 21, № 9, с. 50–53.
2. Н.А. Кузнецова, А.С. Пушнов, М.Г. Беренгартен, *Химическая техника*, **2006**, №1, с.24-25.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ 4-ХЛОРАНИЛИНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

Студентка 1 курса магистратуры Ковалева Д.С.

Руководитель к.х.н. н.с. Квиткова Е.Ю.

Ивановский государственный химико-технологический университет

dk13021999@yandex.ru

В настоящее время особенно актуальна проблема загрязнения водных объектов хлорированными органическими соединениями, являющимися высокотоксичными для окружающей среды и человека и нередко обладающими канцерогенным действием. Возможность применения традиционных методов водоочистки от такого рода поллютантов сильно ограничена ввиду их низкой эффективности, что вынуждает разрабатывать новые перспективные технологии обработки воды. К таким современным методам, успешно зарекомендовавшим себя, в том числе и для деструкции стойких органических загрязнителей, относят так называемые передовые окислительные процессы, в частности, диэлектрический барьерный разряд (ДБР).

Целью работы являлось изучение процессов, протекающих при деструкции растворенного 4-хлоранилина в реакторе ДБР для оценки возможности применения данного метода в технологиях водоочистки.

Эксперимент проводился на установке, основным элементом которой служил плазмохимический реактор с коаксиальным расположением электродов, детально описанный в работе [1].

При обработке растворов 4-хлоранилина в диапазоне начальных концентраций 10-150 мг/л было установлено, что процесс его деструкции идет эффективно (степень разложения достигала 99,9 %). Обработка кинетических кривых разложения позволила оценить эффективные константы скорости ($0,83-6,71$ с⁻¹ и скорости протекающих процессов окисления ($0,53-2,03$) ммоль·л⁻¹·с⁻¹). Эти значения соизмеримы с кинетическими параметрами окисления других хлорсодержащих органических соединений в аналогичных условиях, например, 2,4-дихлорфенола (эффективная константа скорости – $2,0$ с⁻¹), тетрахлорметана (эффективная константа – $4,5$ с⁻¹).

Основными продуктами деструкции, регистрируемыми в растворе, были карбоновые кислоты, альдегиды, ионы аммония, нитрит-ионы, хлорид-ионы, суммарный активный хлор, а в газовой фазе – СО и СО₂. Отметим, что баланс по углероду в целом выполняется на 60-97 %, по хлору – на 54-74 % (основной продукт деструкции Cl⁻), по азоту – на 72-97 % (основной продукт деструкции NH₄⁺).

Таким образом, ДБР может быть применен как одна из ступеней в системах очистки воды от хлорсодержащих органических соединений, в частности 4-хлоранилина.

Работа выполнялась в рамках государственного задания на выполнение НИР: тема № FZZW-2020-0009.

Литература

1. A.G. Bubnov, E.Yu. Burova, *Plasma Chem .Plasma Proc.* **2006**, 26, 1, 19.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ БИФЕНИЛА И ДИФЕНИЛМЕТАНА НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Студентка 2 курса магистратуры Кондратьева В.Ю.

Руководители: д.х.н. профессор Веревкин С.П., к.х.н. доцент Мартыненко Е.А.

Самарский государственный технический университет

kondratiieva97@yandex.ru

В данной работе была изучена эвтектическая смесь в качестве жидкого органического носителя водорода, состоящая из бифенила ($C_{12}H_{10}$, твердый) и дифенилметана ($C_{13}H_{12}$, жидкий) с массовым соотношением (%масс.) 35:65. Показано, что эвтектическая смесь является жидкой при температуре окружающей среды, что потенциально соответствует требованиям для эффективной системы хранения водорода.

Реакция гидрирования эвтектической смеси бифенила и дифенилметана является последовательной с образованием циклогексилбензола и циклогексилметилбензола в качестве промежуточных продуктов и бициклогексила, и дициклогексилметилбензола в качестве конечных продуктов гидрирования.

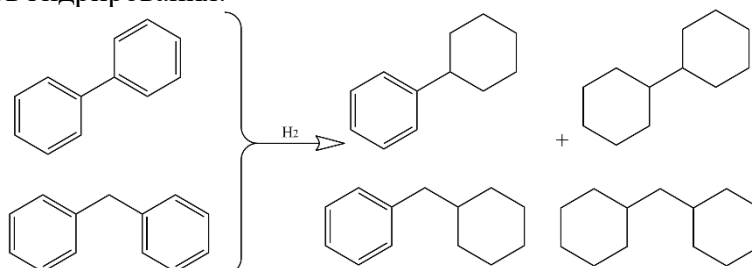


Схема гидрирования эвтектической смеси бифенила и дифенилметана

Для исследования реакционной способности эвтектической смеси были синтезированы платиновые катализаторы на носителях Al_2O_3 , MCM-48 и SiO_2 с содержанием металла 2 %масс. Характеристики катализаторов представлены в таблице.

Текстурные характеристики катализаторов

	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V_p , см ³ /г	$D_{эф}$, нм	Размер частиц Pt, нм
2Pt/ γ - Al_2O_3	229	0.81	11.2	5.6
2Pt/MCM-48	1348	0.56	3.8	2.0
2Pt/ SiO_2	320	0.93	8.4	3.1

Исследование кинетических характеристик реакции гидрирования эвтектической смеси проводили на проточной каталитической установке при температурах 130-170°C, давлении 1-4 МПа, объемной скорости подачи сырья 5-15 ч⁻¹ и кратности водород/сырье 500 нм³/м³.

Образец 2Pt/MCM-48 проявляет существенно более высокую активность в реакциях гидрирования/дегидрирования за счет повышения дисперсности и соответственно доступности сформированных активных центров. Согласно полученным данным, активность катализаторов снижается в ряду: 2Pt/MCM-48 > 2Pt/ Al_2O_3 > 2Pt/ SiO_2 .

Опираясь на полученные результаты, можно заключить, что эвтектическая смесь, состоящая из бифенила и дифенилметана, в связке с эффективным катализатором могут применяться к системам хранения водорода для стационарных применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220, грант 14.Z50.31.0038.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПАРА-ТРЕТ-БУТИЛКУМОЛА ДО ГИДРОПЕРОКСИДА

Студент 2 курса магистратуры Коршунова А.И.
Руководители профессор Курганова Е.А., доцент Фролов А.С.
Ярославский государственный технический университет
Korshunova.S.62@yandex.ru

Пара-трет-бутилфенол – крупнотоннажный продукт основного органического и нефтехимического синтеза, применяющийся в производстве фармацевтических препаратов, антиоксидантов, красок и др. Гидропероксид (ГП) пара-трет-бутилкумола (ПТБК), используется как инициатор радикальной полимеризации, отвердитель полиэфирных смол, окислитель. В промышленности алкилфенолы (АФ) получают алкилированием фенола, при этом помимо пара-АФ образуются термодинамически более стабильные мета-АФ, разделить которые чрезвычайно сложно. Следовательно, актуальной задачей является создание условий, обеспечивающих высокоселективное получение пара-изомера трет-бутилфенола, через синтез ГП ПТБК.

Цель работы – изучение кинетических закономерностей и разработка математической модели реакции окисления пара-трет-бутилкумола до гидропероксида в присутствии *N*-гидроксифталимида (NHPI).

В работе исследованы закономерности процесса аэробного окисления пара-трет-бутилкумола до гидропероксида. Изучено влияние температуры, концентрации катализатора и продолжительности реакции на скорость и селективность процесса. На основании экспериментальных данных составлена кинетическая (математическая) модель аэробного окисления пара-трет-бутилкумола, которая состоит из уравнения скорости расхода исходного углеводорода [RH] (1), образования ГП [ROOH] (2) и выражения концентрации пероксидных радикалов [ROO•] (3), полученного при равенстве скоростей инициирования (r_0) и обрыва цепи:

$$-d[RH]/dt = (k_0[RH] + k_{01}[NHPI]) \cdot [ROO^\bullet] + f \cdot k_1[ROOH] + r_0 \quad (1)$$

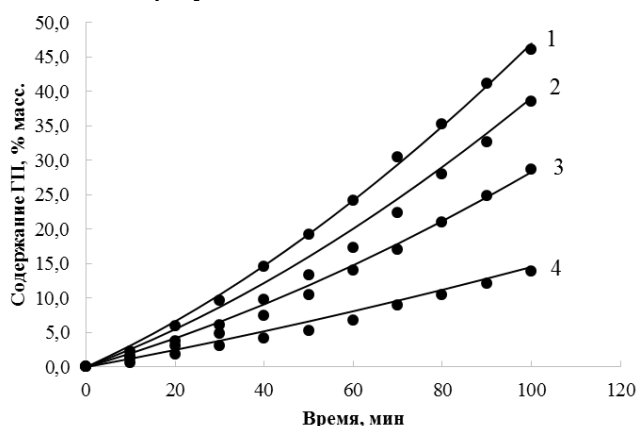
$$-d[ROOH]/dt = (k_0[RH] + k_{01}[NHPI]) \cdot [ROO^\bullet] - k_1[ROOH] \quad (2)$$

$$[ROO^\bullet] = \sqrt{r_0 + f \cdot k_1[ROOH]} / \sqrt{2k_t} \quad (3)$$

где r_0 – скорость инициирования, k_0 – константа скорости взаимодействия ROO^\bullet с RH, k_{01} – константа скорости взаимодействия ROO^\bullet с NHPI, k_1 – константа скорости разложения ROOH, k_t – константа квадратичного обрыва, f – доля радикалов, образующихся

из одной молекулы ROOH и иницирующих цепной процесс.

На рисунке представлен график зависимости концентрации ГП от концентрации катализатора, на котором представлены экспериментальные точки и расчетные кривые. Высокая достоверности аппроксимации $0,95 < R^2 < 0,99$ свидетельствует об адекватности разработанной модели процесса окисления ПТБК до гидропероксида в присутствии NHPI



Экспериментальные точки и расчетные кинетические кривые образования ГП при окислении ПТБК при различных концентрациях NHPI, %: 1 – 4, 2 – 3, 3 – 2, 4 – 1.

МЕТОД МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ КАК ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ГИБРИДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ АММИАКА В ПРОЦЕССЕ ГАБЕРА-БОША

Студент 2 курса магистратуры Крючков С.С.

Руководитель к.х.н. доцент Петухов А.Н.

*Нижегородский государственный технический университет им. П.Е. Алексеева,
kriuchkov.ss@gmail.com*

Аммиак – один из главных продуктов химической промышленности, объем его производства составляет сотни миллионов тонн ежегодно. Традиционный способ синтеза аммиака – процесс Габера-Боша, в котором выделение аммиака из реакционной смеси происходит путем охлаждения с последующей конденсацией продукта. Такой подход не обеспечивает достаточной рекуперации аммиака и приводит к большим затратам хладагента. Остатки аммиака в рециркулирующем потоке обуславливают смещение равновесия химической реакции, и как следствие, снижают эффективность синтеза аммиака. Кроме того, эта технология экономически выгодна только при крупных объемах производства.

Интенсификация процесса выделения аммиака из газовой смеси – одно из приоритетных направлений развития химической промышленности. Существующие технологии, такие как, кристаллизация, криофильтрация и дистилляция характеризуются высокой энергоемкостью по сравнению с мембранными технологиями.

В нашей работе предлагается новый подход к интенсификации выделения аммиака в процессе Габера-Боша – мембранно-абсорбционное газоразделение. Это гибридная технология, которая объединяет абсорбцию газа в жидком абсорбенте и перенос через мембрану. Настоящее исследование проведено с целью выявления влияния применения глубоких эвтектических растворителей ($\text{NH}_4\text{SCN-EG}$, $\text{NH}_4\text{SCN-Urea}$, $\text{NH}_4\text{SCN-G}$) на основе роданистого аммония и на основе ионной жидкости ($[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]\text{-Urea}$) в качестве сорбента на эффективность выделения аммиака из смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{N}_2$ в соотношении 15.5/62.8/21.7 об. % соответственно.

Результаты экспериментов показали, что наибольший фактор разделения был достигнут при использовании сорбента $\text{NH}_4\text{SCN-G}$ (98.96 об. % аммиака в потоке пермеата), который имеет наибольшую сорбционную ёмкость по аммиаку – 176.4 г/кг. Однако, с ростом потока рецикла наблюдалось резкое снижение эффективности разделения. Таким образом, наиболее перспективными сорбентами оказались $\text{NH}_4\text{SCN-Urea}$ и $\text{NH}_4\text{SCN-EG}$, которые более стабильны. Разброс значений содержания аммиака в потоке пермеата при изменении величины потока рецикла от 20 до 200 $\text{см}^3/\text{мин}$ составляет 1.1 об.%. При этом, концентрация аммиака на выходе из модуля составляла 98.42 об. % и 98.7 об. % для $\text{NH}_4\text{SCN-Urea}$ и $\text{NH}_4\text{SCN-EG}$ соответственно.

Важно отметить, что разделение происходит в объеме одного массообменного аппарата, в одну стадию и при температуре окружающей среды. Исходя из результатов можно сделать вывод, что предлагаемая технология перспективна для задач выделения аммиака.

Работы выполнены при финансовой поддержке РФФ, проект № 17-79-20286.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГОТОВОГО ИЗДЕЛИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИТА СГ-П

Студентка 2 курса магистратуры Кутяева К.М.

Руководитель д.т.н. Бейлина Н.Ю.

РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М. В. Ломоносова

kino82@yandex.ru

Силицированный графит – это трехфазный композиционный материал, состоящий из углерода, кремния и карбида кремния, используемый в качестве деталей подшипников в насосах в таких отраслях промышленности как машиностроение, металлургия, энергетика, атомная техника и нефтехимия.

Технология производства углеродного композита СГ-П позволяет получать материалы с различными свойствами. Для силицирования используют искусственную углеродную (графитовую) основу с определенными показателями плотности, прочности, пористой структуры [1].

Процесс силицирования углеродной заготовки осуществляется методом «дождевания» в вакуумных печах электросопротивления с последующим нагревом (карбидизацией при температуре выше 1800 °С).

Количественное содержание карбида кремния (45%), несвязанного кремния (20%) и углерода (35%) влияет на термическое расширение силицированного графита, его стойкость в агрессивных средах [2]. Поэтому фазовый состав контролируют химическим и рентгеноструктурным методами.

При производстве СГ-П отмечено влияние примесей, как в графитовой основе, так и в кремнии. Примеси могут быть причиной появления на обработанных поверхностях деталей вспучиваний, отслоений, растрескиваний, светлых пятен [3].

В нашей работе показано, что присутствие в углеродном наполнителе для силицирования железа от 0,023 до 0,17 мас. %, приводит к каталитической графитации искусственного графита и его диспергированию в расплаве кремния. Кроме того, показано, что если примеси железа присутствуют в исходном углеродном материале, то после силицирования происходит образование политаипа карбида кремния 15R, что в конечном итоге приводит к появлению макродефектов в силицированных деталях.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии удалось установить, что участки «светлее основного фона» – это сплав с дефектной структурой на основе кремния, в котором содержатся в основном примеси железа, кальция, алюминия и марганца в концентрациях намного выше, чем в исходном кремнии.

Литература

1. Ю. И. Кошелев, И. А. Бубненко, Е. Г. Чеблакова, *Цветные металлы*, **2007**, 12, с. 61.
2. А.С. Тарабанов, Ю.И. Кошелев, Л.А. Мостовой, Сб. *«Конструкционные материалы на основе углерода»*. М.: Металлургия, **1977**, с. 147.
3. И.А. Бубненко *Высокотемп. керам. композ. материалы и защитные покрытия*. Материалы II научно-технической конференции, М.: ВНИИАМ, **2016**, с.3.

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЦИНКА НА ОКИСЛЕНИЕ КУМОЛА ДО ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА И РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА

Студент 2 курса магистратуры Новиков Н.А.

Руководитель доктор химических наук Терещенко К.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет
nikolay-novikov95@mail.ru*

Гидропероксид кумола – продукт процесса радикально-цепного окисления кумола [1]. В промышленности гидропероксид кумола используется: 1) в качестве инициатора для радикальной полимеризации диенов и сшивки сульфидных каучуков [2]; 2) для получения фенола и ацетона (процесс Хока [3]); 3) для получения дикумилпероксида [4]; для получения оксида пропилена. Из-за высокой востребованности гидропероксида кумола актуальной является задача увеличения объемов его производства. Эта задача может быть решена за счет применения в процессе окисления кумола катализаторов (в настоящее время этот процесс ведут без участия катализаторов). Наиболее распространенным типом катализаторов являются соединения на основе переходных металлов. Эти катализаторы плохо подходят для окисления кумола из-за слишком высокой активности: процесс становится неуправляемым и взрывоопасным. Поэтому в качестве катализаторов окисления кумола должны рассматриваться другие соединения, например, соединения непереходных металлов. В этой связи цель настоящей работы – экспериментальное определение каталитической активности катализаторов на основе соединений металлов подгруппы цинка – 2-этилгексаноатов Zn, Cd и Hg, и выявление перспектив применения этих катализаторов в промышленных реакторах окисления кумола до гидропероксида кумола.

Для достижения поставленной цели нами были экспериментально получены временные зависимости концентраций веществ в процессе окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов Zn, Cd и Hg, а также без участия катализаторов. После чего была разработана модель кинетики окисления кумола в присутствии данных катализаторов. Параметры температурных зависимостей констант скоростей реакций процесса окисления кумола определены путем решения обратной кинетической задачи за счет минимизации средней относительной погрешности между данными, рассчитанными на модели, и экспериментальными данными. На разработанной модели кинетики рассчитаны скорости образования гидропероксида кумола и конверсионные зависимости селективности процесса окисления кумола до гидропероксида, как в отсутствие катализаторов, так и в их присутствии. Анализ результатов показал, что наиболее эффективным катализатором окисления кумола до гидропероксида кумола является 2-этилгексаноат Cd.

Исследование проведено в рамках государственного задания № 075-00315-20-01 на 2020-2022 годы (научный проект «Катализ в нефтепереработке и нефтехимии»).

Литература

1. Kh.E. Kharlampidi et. al., *J. Chem. Eng.* **2020**, 392,1-10.
2. H. Klenk et. al., *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, **2007**.
3. H. Hock et. al., *Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, **1944**, 77, 257-264.
4. W.M. Beijleveld et. al., *Patent No.* EP 0250024A1, **1987**.

КИНЕТИКА С УЧЕТОМ МАССОПЕРЕДАЧИ КИСЛОРОДА И ДИЗАЙН ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА

Студент 2 курса магистратуры Нурмуродов Т.Ш.

Руководитель доктор химических наук профессор Улитин Н.В.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет
nurmuradov96@bk.ru*

Концепция «зеленой химии» предполагает в процессах получения и переработки химических продуктов рациональное использование сырья, минимальное применение токсичных и/или технологически опасных реагентов и растворителей, уменьшение образования побочных продуктов и их утилизацию. К «зеленым» процессам относится получение оксида пропилена (ОП) по реакции пропилена с каким-либо гидропероксидом. В промышленном процессе получения ОП целесообразно использовать гидропероксид кумола (ГК), так как в реакции пропилена с ГК как побочный продукт образуется диметилфенилкарбинол, который путем последовательных дегидратации и гидрирования превращается в кумол. ГК является целевым продуктом окисления кумола (ОК) кислородом (т.е. продуктом 1-й стадии процесса получения фенола и ацетона). Очевидно, что эффективность кооперированного производства фенола, ацетона и ОП будет зависеть от эффективности ОК. Интенсификация химико-технологического процесса ОК наиболее целесообразна за счет изменения технологических параметров, концентраций реагентов, температуры реакционной среды, объемного содержания кислорода в азото-кислородной смеси. Поэтому актуальными являются экспериментальное определение влияния концентрации кислорода в азото-кислородной смеси на скорость ОК, объяснение установленных закономерностей с помощью моделирования кинетики и дизайн химико-технологического процесса ОК с точки зрения компромисса между конверсией кумола, селективностью процесса и общегодовыми затратами на единицу целевого продукта (от англ. Total Annual Cost, далее ТАС), что стало целью настоящей работы.

В работе исследована кинетика ОК в лабораторном реакторе колонного типа при разных температурах реакционной смеси (378-403 К). Разработана модель кинетики ОК, базирующаяся на радикально-цепной кинетической схеме с учетом аддитивного влияния фазовых диффузионных сопротивлений со стороны жидкости и газа и описывающая экспериментальные кинетические данные без допущения о квазистационарном режиме протекания процесса. С использованием этой модели показано: ОК протекает с наибольшей скоростью, когда концентрация кислорода в реакционной смеси составляет не менее половины от концентрации кислорода в реакционной смеси, соответствующей установлению равновесия между концентрациями кислорода в жидкой и газовой фазах в отсутствие химических реакций окисления.

С использованием универсальной моделирующей программы UniSimDesign разработан дизайн химико-технологического процесса ОК. Показано: каскад из 3 реакторов является наиболее оптимальным с точки зрения минимума ТАС (при температуре во всех реакторах 372 К), и дальнейшее увеличение числа реакторов не имеет экономического смысла. Представленный в работе дизайн является не конкретным примером одного существующего завода, а неким обобщением всего разнообразия вариантов ведения химико-технологического процесса ОК. Этот дизайн учитывает все ограничения, имеющиеся при этом, но, в то же время, содержит и упрощающие допущения. Однако проведенные вычислительные эксперименты, найденные тенденции и «оптимальные точки» помогут спроектировать новые и интенсифицировать существующие производства.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ В РАСТВОРАХ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Студентка 2 курса магистратуры Пестунова У.В.

Руководитель к.х.н. доцент Ошанина И.В.

РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М. В. Ломоносова

Pestunova_u@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки каталитической системы для одностадийного процесса получения циклогексанона из циклогексена. Циклогексанон применяют в производстве адипиновой кислоты, в качестве полупродукта в производстве ϵ -капролактама, растворителя нитратов и ацетатов целлюлозы, жиров, восков, природных смол, поливинилхлорида, основных красителей.

Цель нашего исследования – выбор растворителя для каталитической системы процессов окисления олефинов п-бензохиноном. Растворитель должен одновременно обеспечивать высокие показатели химического процесса и позволять организовать процесс выделения высококипящих продуктов (например, циклогексанона) из контактного раствора без разрушения катализатора – катионных комплексов палладия. В качестве более простой, модельной реакции использована реакция окисления этилена до ацетальдегида.

Изучен процесс окисления этилена п-бензохиноном в присутствии катионных комплексов палладия в бинарных (органический растворитель-вода) и в тройных (два органических растворителя-вода) системах. В результате изучения влияния концентрации воды, кислоты, п-бензохинона и состава растворителя на скорость реакции подобраны условия, обеспечивающие высокую скорость реакции окисления этилена в присутствии катионных комплексов палладия. Получены предварительные данные о показателях процесса окисления циклогексена п-бензохиноном в системе ацетонитрил-N-метилпирролидон-вода.

Научная новизна работы заключается в том, что построен ряд активности растворителей в процессе окисления этилена, показано, что нитрилы обеспечивают наибольшие скорости окисления этилена до ацетальдегида. Полученные данные будут использованы для оптимизации состава контактного раствора процесса окисления циклогексена до циклогексанона.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРНОКИСЛЫХ КАТИОНИТОВ ИЗ ХВОИ ПУТЕМ СОВМЕЩЕНИЯ МЕТОДОВ КИСЛОТНОЙ И СОЛЕВОЙ АКТИВАЦИИ

Студент 4 курса Петрова К.А.
 Руководитель доцент Далидович В.В.
 Санкт-Петербургский государственный технологический институт
 e-mail: k321p@yandex.ru

В настоящее время интерес представляет разработка технологии, позволяющей совместить получение дешевого и качественного ионообменного материала и утилизацию отходов лесопромышленного комплекса [1]. С этой целью была разработана методика получения фосфорнокислых катионитов (ФК) из хвои методом кислотно-солевой активации.

Мы использовали хвою (ели и/или сосны), 40%-ный раствор ортофосфорной кислоты, 15%-ный раствор гидроортофосфата натрия и 15%-ный водный раствор дигидроортофосфата калия. При приготовлении растворов-активаторов соблюдались следующие соотношения кислоты и солей: $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 1:1$, $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:1$. Были получены таблетированные при давлении (0,5-1,5) МПа ФК (использовали кислотно-солевой раствор при соотношении твердой и жидкой фазы 1:3).

Результаты исследования ионообменных свойств (полная обменная емкость (ПОЕ)) полученных ФК и их сравнение в зависимости от метода получения представлены в таблице. У ФК, полученных смешанной активацией, значения ПОЕ в 1,5-2 раза выше. Природа соли при смешанной активации также влияет на ПОЕ. Оптимальной является смешанная активация в присутствии 15%-ного водного раствора KH_2PO_4 . Результаты могут различаться из-за химических реакций активаторов со смоляными кислотами.

Таблица. Полные обменные емкости (ПОЕ) исследованных фосфорнокислых катионитов

Сорбент	ПОЕ по NaOH, мг-экв/г
Таблетированный ФК (активатор H_2SO_4 40%)	11,0
Таблетированный ФК (активатор H_3PO_4 40% + Na_2HPO_4 15%; 0,5 МПа)	9,03
Таблетированный ФК (активатор H_3PO_4 40% + Na_2HPO_4 15%; 1 МПа)	9,68
Таблетированный ФК (активатор H_3PO_4 40% + Na_2HPO_4 15%; 1,5 МПа)	8,39
Таблетированный ФК (активатор H_3PO_4 40% + KH_2PO_4 15%; 0,5 МПа)	13,5
Таблетированный ФК (активатор H_3PO_4 40% + KH_2PO_4 15%; 1 МПа)	11,6
Таблетированный ФК (активатор H_3PO_4 40% + KH_2PO_4 15%; 1,5 МПа)	12,9
Таблетированный ФК (активатор H_3PO_4 40%)	7,30
Таблетированный ФК (активатор Na_2HPO_4 15%)	5,50
Таблетированный ФК (активатор KH_2PO_4 15%)	5,04

Литература

1. В.В. Далидович, А.С. Старикова, Л.В. Григорьева, *Материалы конференции «Традиции и инновации», посвященной 188-й годовщине образования СПбГТИ (ТУ), СПб: 2016. С. 244.*

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ

Студентка 1 курса магистратуры Скворцова Ю.М.
Руководитель к.т.н. доцент Егорова Е.В.
РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М. В. Ломоносова
qla1903@gmail.com

В настоящее время в условиях истощения легкого сырья все большее значение в мировой экономике приобретает необходимость вовлечения в оборот тяжелого углеводородного сырья. Особенно это актуально сейчас для России, где месторождения легкой нефти выработаны более чем наполовину, а прирост запасов на рынок все больше осуществляется за счет высоковязкой нефти и природных битумов [1].

Основная цель нашей работы – исследование наиболее эффективных методов каталитической переработки тяжелого высоковязкого сырья. Для переработки и апгрейдинга такой нефти конкретного месторождения были выбраны два процесса: каталитический крекинг и акватермолиз.

Процесс каталитического крекинга проводился на лабораторной установке периодического режима в диапазоне температур 450-500°C. В качестве катализаторов были выбраны оксидные каталитические системы Co-Mo/Al₂O₃ и Ni-Co/Al₂O₃, а также углеродные нанотрубки, содержащие кобальт, никель и железо. В ходе работы было обнаружено, что в присутствии кобальтовых катализаторов образуются газообразные продукты, обладающие высокой теплотворной способностью, близкой к теплоте сгорания природного газа (от 20 до 50 МДж/м³). Наличие в системе катализатора на основе кобальта и молибдена приводит преимущественно к выходу жидких продуктов: в ходе работы был получен катализат с плотностью 0,7084 г/см³ и молекулярной массой 367, что свидетельствует о существенном апгрейдинге исходного сырья (1,022 г/см³, молекулярная масса – 847). При разгонке катализата было установлено, что выход фракции, выкипающей до 300°C, достигает 30% об. (Молекулярная масса – 199). Таким образом установлена возможность переработки высоковязкой обводненной нефти процессом каталитического крекинга без предварительного обезвоживания.

Изучение процесса апгрейдинга исходного сырья проводилось на лабораторной установке, при температуре 250°C и давлении 10 МПа. Эксперимент проводился 24 часа. Использовались катализаторы, требующие предварительного смешения с растворителем нефрас-С4-155/200 (получены в РТУ МИРЭА, МИТХТ и в Казанском Федеральном университете). Содержание катализатора в нефти составляло 0,2%. В ходе работы выявлено, что в присутствии катализатора КФУ в нефти с растворителем происходит снижение вязкости на 75%. В результате акватермолиза в присутствии катализатора МИТХТ – вязкость нефти снижается на 57%, плотность на 6%, а также происходит рост отношения легкой фракции к тяжелой на 12% по отношению к исходной нефти. Следовательно, возможен эффективный апгрейдинг тяжелой нефти в присутствии данных каталитических композиций.

Полученные данные свидетельствуют о том, что эффективная переработка и апгрейдинг высоковязкой нетрадиционной нефти возможны путем применения каталитических процессов.

Литература

1. Ю.В. Галкин и др., Нетрадиционная нефть: технологии, экономика, перспективы, М.: ИНЭИ РАН, 2019, 62.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОПРИМЕСИ ВОДЫ В ГАЗАХ НА ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

Студент 1 курса магистратуры Смородин К.А.

Руководитель профессор Воротынцев И.В.

Нижегородский Государственный Технический Университет им. Р.Е. Алексеева

Smorodin.kirill.a@gmail.com

На сегодняшний день области применения мембранных материалов достаточно широки. Метод мембранного газоразделения имеет весомые плюсы, такие как энергоэффективность, экологичность, экономичность, что делает этот метод интересным и перспективным.

В реальных системах для многих промышленных задач, например, в газодобыче, существует одна важная проблема, а именно присутствие влаги в газовом потоке, что может провоцировать появление различных специфических эффектов: пластификацию мембраны или же явление конкурентной сорбции, что в свою очередь может ухудшать эффективность выделения целевого компонента. Пары воды имеют высокую проницаемость, что позволяет ей проникать в подмембранное пространство, конденсироваться в микропустотах мембраны и разрушать ее из-за излишнего капиллярного давления, созданного водой внутри пустот.

Для определения возможности применения мембранного материала в конкретной области необходимо корректно и достоверно определять его характеристики (при разделении реальных газовых смесей, содержащих, в том числе, пары влаги или летучих органических соединений). Необходим удобный метод анализа количества влаги в подмембранном пространстве

Цель работы – разработка и оптимизация метода изучения газотранспортных свойств полимерных мембран в присутствии паров воды.

Нами разработан экспериментальный стенд и проведена оценка влияния присутствия влаги в газовом потоке на проницаемость компонентов смеси (азота, метана и диоксида углерода) через мембраны на основе поли(винилтриметилсилан)а и кватернизированного хитозана. Экспериментальный стенд дополнительно снабжен генератором влаги и аналитическим комплексом, где электронный гигрометр был сопряжен с газовым хроматографом.

Экспериментально показано, что мембрана на основе поли(винилтриметилсилан)а (ПВТМС) показывает стабильность газотранспортных характеристик в присутствии паров воды (до 2,5 %), проницаемость влажных газов через мембрану на основе кватернизированного хитозана существенно снизилась из-за большого сродства полимера к парам воды. При этом проницаемость паров воды характеризуется высоким значением коэффициента проницаемости.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-19-00453

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНОЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Студентка 3 курса Ширяева А.Д.
Руководитель к.х.н. доцент Моисеева С.В.
Самарский государственный технический университет
Shiryayeva.100.annet@gmail.com

Поливинилхлорид (ПВХ) является основой многих композиционных материалов и занимает одно из ведущих мест по объему производства среди термопластичных полимеров. Переработка ПВХ с силу его низкой механической прочности невозможна без эффективных пластифицирующих добавок. В настоящее время рынок пластификаторов находится под существенным влиянием жестких директив по охране окружающей среды и здоровья человека. Поэтому остро стоит проблема замены токсичных фталатных пластификаторов, имеющих 2-3 класс опасности, на экологически чистые пластификаторы 4 класса опасности. Для России выход из данной ситуации — это организация микробного синтеза лимонной кислоты и сложных эфиров на ее основе из отхода сахарных производств – мелассы.

Цель настоящей работы – исследование кинетических закономерностей получения сложного эфира лимонной кислоты – трибутилцитрата в условиях гомогенного катализа для создания отечественной технологии получения экологически чистых пластификаторов.

Методология работы заключается в исследовании кинетических закономерностей реакции этерификации лимонной кислоты бутиловым спиртом дифференциальным методом по начальным скоростям суммарного расходования кислотных групп во времени и определением кислотного числа.

Для реализации поставленной цели:

- изучены кинетические характеристики этерификации лимонной кислоты бутиловым спиртом; определены порядки реакции по катализатору, реагентам и значение энергии активации реакции этерификации лимонной кислоты бутиловым спиртом.
- получена кинетическая модель этерификации лимонной кислоты бутиловым спиртом в присутствии катализатора – серной кислоты.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ БЕЗМЕТАЛЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО НОСИТЕЛЯ ТИПА МСМ-41

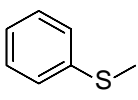
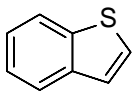
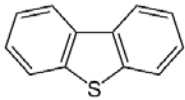
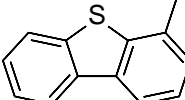
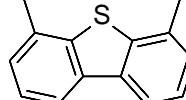
Студентка 5 курса Шлёнова А.О.
Руководитель к.х.н. н.с. Поликарпова П.Д.
МГУ им. М. В. Ломоносова, химический факультет
anya.shlenova@gmail.com

Рост содержания сераорганических соединений в добываемой нефти требует совершенствования имеющихся и разработки новых методов очистки топлив от серы. Окислительное обессеривание – безводородный метод сероочистки – на данный момент является одним из наиболее перспективных альтернатив процессу гидроочистки, используемой в настоящее время для очистки топлив от серы.

Среди катализаторов процесса окислительного обессеривания наиболее перспективны гетерогенные мезопористые каталитические системы. В качестве активной фазы в таких катализаторах чаще всего используют соединения переходных металлов, однако применение таких систем имеет ряд недостатков: высокая себестоимость и вероятность вымывания металла в процессе окисления. В связи с этим представляет интерес разработка безметалльных каталитических систем окислительного обессеривания. В качестве активной фазы катализатора можно использовать сульфо-группы, образующие в присутствии пероксида водорода, используемого как окислитель. Мезопористые носители, содержащие группы $-SO_3H$, описаны в литературе, однако активность таких катализаторов в процессе окислительного обессеривания ранее не изучалась.

Нами была впервые исследована возможность применения мезопористого сульфатированного МСМ-41, как катализатора окисления модельных смесей сераорганических соединений [1]. Был синтезирован ряд катализаторов на основе МСМ-41 с различным процентным содержанием сульфогрупп (5%, 10%, 15%). Активность полученных катализаторов была исследована на модельных смесях сернистых соединений, содержащей 500 ppm общей серы. Как видно из таблицы, окислением в присутствии катализатора, содержащего 5% SO_3H -групп, удается достичь полной конверсии дибензотиофена.

Таблица. Конверсия окисления сернистых соединений различных классов в присутствии катализатора МСМ- SO_3H (5%). Условия окисления: 0,5 % kat (масс.), H_2O_2 (50% об.):S = 6:1, 80 °С, 120 мин.

Конверсия, %				
				
100	31	100	97	53

Таким образом, впервые показана возможность использования, сульфатированного МСМ-41 в качестве катализатора окисления серосодержащих соединений нефтяного происхождения. Показано, что синтезированные катализаторы сохраняют свою активность в течение 10 циклов окисления.

Литература

1. P. Polikarpova, A. Akopyan, A. Shlenova, A. Anisimov, *Catalysis Comm.* **2020**, 146.

Акимов И.М.	90	Модина Н.Д.	33
Акулинин П. В.	43	Мозгова В.А.	69
Алистер Д.А.	60	Мохова Ю.В.	23
Артамонов К.А.	44	Набатова А.С.	97
Аслоповский В.Р.	15	Никифорова В.С.	34
Афанасьева Е.Е.	45	Новиков Н.А.	114
Барсукова А.Д.	61	Нурмуродов Т.Ш.	115
Бахтуров А.А.,		Орлов А.К.	24
Коробейников Г.В.	76	Орлова А.В.	53
Беккер Г.В.	29	Очереднюк Е.А.	35
Беликова Д.Е.	46	Пашанова А.В.	36
Бортневская Ю.С.	62	Пестунова У.В.	116
Булыга Д.В.	91	Петрова К.А.	117
Войтович А.А.	63	Петровская Л.М.	37
Ворожцов А.П.	30	Плешаков В.М.	25
Гломбоцкая Н.В.	92	Пономарев И.В.	98
Горовой А.Р.	31	Пшихачева М.С.	80
Дарханов Е.В.,		Рудь Д.В.	70
Веретенников М.Р.	93	Рыбакина И.С.	99
Домарева Н.П.	47	Рыбенкова А.А.	81
Дубовская Н.И.	64	Рыжов И.В.	54
Дускаев И.Ф.1	16	Рычихина Е.Д.	71
Жирнова Е.Д.	94	Сбытов Д.А.	38
Заболотный А.А.	48	Севергина Е.С.	100
Загоскин М.А.	17	Сенько Д.А.	72
Загребельная А.И.	95	Сидоров Е.А.	26
Зырянова П.И.	107	Симонов А.С.	82
Иванова П.А.	18	Синицын А.П.	101
Игнатъев А.А.	19	Скворцова Ю.М.	118
Каберник Н.С.	49	Смородин К.А.	119
Казарян К.Ю.	32	Стреляев А.Д.	12
Калашникова Е.И.	10	Сушкова К.А.	102
Капелюшников А.С.	50	Татаренко А.Ю.	55
Карпицкий Д.А.	65	Тимчук А.В.	103
Карпович А.А.	108	Тонкова С.С.	56
Качалова Е.А.	77	Финаева О.А.	104
Кечин А.А.	20	Фомичева М.А.	27
Кириянова А.В.	96	Фонарёва И.П.	73
Кобанова Д.А.	66	Фуфаева В.А.	83
Ковалева Д.С.	109	Харламов В.Н.	13
Ковалева М.Н.,		Харламова К.И.	84
Антонова П.Е.	11	Хасанова А.Р.	74
Кондратьева В.Ю.	110	Цымбалист И.Н.	57
Корников А.И.	51	Черемисин А.А.	85
Коршунова А.И.	111	Чернышова Е.В.	105
Крючков С.С.	112	Шейченко Е.Д.	58
Кузнецов К.М.	52	Шилов И.В.	86
Кутдусова Г.Р.	21	Ширяева А.Д.	120
Кутяева К.М.	113	Шишкина М.С.	39
Лебедева Е.О.	78	Шляпцева М.Д.	87
Липенский В.М.	67	Шлёнова А.О.	121
Макарова Д.М.	68	Шуваев А.Д.	40
Макевнина О.А.	79	Шумилова Е.Ю.	88
Михеева Е.Е.	22	Шустиков А.А.	41



**ПРОГРАММА
XXXI МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
12 — 14 МАЯ 2021 ГОДА, МОСКВА**

Издательство «Перо»
109052, Москва, Нижегородская ул., д. 29-33, стр. 27, ком. 105
Тел.: (495) 973-72-28, 665-34-36
Подписано к использованию 17.05.2021.
Объем 9 Мбайт. Электрон. текстовые данные. Заказ 423.

