

Материалы секции
ХИМИЯ



10-20 апреля 2022
НОВОСИБИРСК

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

МНСК-2022

ХИМИЯ

Материалы
60-й Международной научной студенческой конференции

10–20 апреля 2022 г.

Новосибирск
2022

УДК 15.010
ББК Ю 9
Х 462

Председатель секции — д-р хим. наук, проф. В. А. Резников

Ответственный секретарь секции — канд. хим. наук А. И. Таратайко

Экспертный совет секции

д-р хим. наук, проф. А. В. Ткачев
д-р хим. наук, проф. С. Н. Конченко
д-р хим. наук, проф. Е. В. Болдырева
канд. хим. наук И. П. Поздняков
канд. хим. наук Е. В. Полякова
канд. хим. наук Е. В. Дмитриенко
канд. хим. наук А. В. Уткин
канд. хим. наук М. С. Мельгунов

Х 462 Химия : Материалы 60-й Междунар. науч. студ. конф. 10–20 апреля 2022 г. / Новосибир. гос. ун-т. — Новосибирск : ИПЦ НГУ, 2022. — 218 с.

ISBN 978-5-4437-1305-2

Данное издание представляет собой публикации тезисов 60-й Международной научной студенческой конференции 2022 г. (МНСК-2022) по химии.

Материалы конференции представляют интерес для студентов, аспирантов, преподавателей, научных работников, сотрудников образовательных учреждений.

**УДК 15.010
ББК Ю 9**

© СО РАН, 2022
© Новосибирский государственный университет, 2022

ISBN 978-5-4437-1305-2

SIBIRIAN BRANCH OF RAS
MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION
OF THE RUSSIAN FEDERATION
NOVOSIBIRSK STATE UNIVERSITY

ISSC-2022

CHEMISTRY

Proceedings
of the 60th International Scientific Student Conference

April, 10–20, 2022

Novosibirsk
2022

УДК 15.010
ББК Ю 9
X 462

Section head — Dr Chem. Sci., Prof. V. A. Reznikov

Responsible secretary — Cand. Chem. Sci. A. I. Taratayko

Section scientific committee

Dr Chem. Sci., Prof. A. V. Tkachev
Dr Chem. Sci., Prof. S. N. Konchenko
Dr Chem. Sci., Prof. E. V. Boldyreva
Cand. Chem. Sci. I. P. Pozdnyakov
Cand. Chem. Sci. E. V. Polyakova
Cand. Chem. Sci. E. V. Dmitrienko
Cand. Chem. Sci. A. V. Utkin
Cand. Chem. Sci. M. S. Melgunov

X 462 Chemistry : Proceedings of the 60th International Scientific Student Conference. April, 10–20, 2022 / Novosibirsk State University. — Novosibirsk : IPC NSU, 2022. — 218 p.

ISBN 978-5-4437-1305-2

This edition represents the publications of the 60th International Scientific Student Conference 2022 (ISSC-2022) theses in chemistry.

These Conference materials can be of interest for students, Ph.D. candidates, professors, scientists, and members of educational institutions.

УДК 15.010
ББК Ю 9

ISBN 978-5-4437-1305-2

© SB RAS, 2022
© Novosibirsk State University, 2022

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 550.4:550.4.02

Оптимизация методики ступенчатого выщелачивания для донных отложений с высоким содержанием карбонатов

А. И. Бездомова

Новосибирский государственный университет

Один из основных способов определения форм нахождения химических элементов — это методика ступенчатого выщелачивания. Ее суть заключается в извлечении элементов из твердого вещества при помощи селективных выщелачивающих реагентов [1]. Однако стандартная методика имеет ряд недостатков для донных отложений с высоким содержанием карбонатов, такие как перекрывание выделяемых фракций и неполное их растворение [2].

Для решения данной проблемы были исследованы три образца минеральных отложений с высоким содержанием карбонатов (20–40 %) из разных интервалов осадка оз. Иткуль (Новосибирская область). Результаты эксперимента по стандартной методике показали, что до 35 % Ca, Sr переходят в раствор не на кислоторастворимой (карбонатная) стадии, а на следующей, восстанавливаемой. Так как на восстанавливаемой стадии данных элементов в таком количестве быть не должно, делается заключение, что на кислоторастворимой стадии растворяются не все карбонаты вследствие нехватки реагента для их разложения. Помимо этого, на кислоторастворимой стадии происходит частичное растворение оксидов и гидроксидов Fe, которые должны растворяться на следующей, восстанавливаемой стадии.

Чтобы подобрать оптимальное соотношение количества вещества осадка к количеству реагента был проведен ряд экспериментов. Для этого были взяты растворы реагента $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ различной концентрации к 1 г образца: 1) 10 мл, 8 М; 2) 20 мл, 5 М; 3) 100 мл, 1 М. Результаты проведенных экспериментов показали, что увеличение объема реагента до 100 мл дает самые оптимальные результаты. Подобранные условия позволили растворить почти все карбонаты и перевести в раствор до 97 % Ca. А снижение концентраций $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ до 1 М позволило не растворить основное количество оксидов и гидроксидов Fe на кислоторастворимой стадии. Таким образом, почти все Fe переходило в раствор именно на стадии оксидов и гидроксидов, т. е. на восстанавливаемой стадии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-55-53037 ГФЕН_а.

1. Tack F.M. G., Verloo M. G. Chemical Speciation and Fractionation in Soil and Sediment Heavy Metal Analysis: A Review // Int. J. Environ. Anal. Chem. 1995. Vol. 59. P. 225–238.

2. Filgueiras A. V., Lavilla I., Bendicho C. Chemical Sequential Extraction for Metal Partitioning in Environmental Solid Samples // J. Environ. Monit. 2002. № 4. P. 823–857.

Научный руководитель — канд. геол.-минерал. наук А. Е. Мальцев

УДК 54.543

Оптимизация условий прямого определения химических форм ртути в твердых природных и техногенных образцах методом термического испарения в сочетании с ЭТА-ААС-детектированием

И. А. Бекеша

Новосибирский государственный университет
Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

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

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

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

В результате проведенных исследований был выбран инертный материал для разбавления пробы и транспортирующий газ, не приводящий к трансформации аналитов, а также оптимизированы условия организации термического испарения: скорость потока транспортирующего газа, режим нагрева пробы и использование различных температурных программ.

1. Shuvaeva O. V., Gustaytis M. A., Anoshin G. N. Mercury Speciation in Environmental Solid Samples Using Thermal Release Technique with Atomic Absorption Detection // Anal. Chim. Acta. 2008. Vol. 621. P. 148–154.

Научные руководители — д-р хим. наук О. В. Шуваева, Д. Ю. Троицкий

Изучение физико-химических свойств неорганических микрочастиц пыли угольных шахт

Е. С. Бухарова

Новосибирский государственный университет

Микрочастицы пыли, находящиеся в воздухе рабочей зоны угольных шахт, способны вызвать хроническую обструктивную болезнь легких (ХОБЛ). Для оценки влияния угольной пыли на возникновение ХОБЛ был изучен химический состав угольных пылей методами АЭС ДПТ и АЭС ИСП на примере образцов УП шахт г. Новокузнецка.

ХОБЛ — тяжелое заболевание, которое вносит весомый вклад в снижение трудового долголетия и является третьей причиной смертности в мире от хронических неинфекционных заболеваний [1]. На протекание этого заболевания влияют твердые нано- и микрочастицы, находящиеся в воздухе рабочей зоны. В связи с чем существует необходимость изучения химического состава и физических свойств УП.

Пыли — это твердые частицы угля, образующиеся после разрушения угольных пластов, которые состоят из органического вещества, минеральных включений и металлов [2].

В данной работе были определены элементный и гранулометрический составы угольной пыли. Образцы пыли были отобраны на центральной обогатительной фабрике (ЦОФ) «Кузнецкая» и из фильтра тонкой очистки дегазационной установки «Шахты 7 Ноября» Кузнецкого бассейна.

Гранулометрический состав установили ситовым методом по ГОСТ 2093-82, используя сита с различными диаметрами пор. Обнаружено, что образец, отобранный на ЦОФ, содержит: 2,0 % мас. частиц размером 54–38,5 мкм (фракция 1); 0,25 % мас. размером 38,5–30 мкм (фракция 2); 0,012 % мас. размером менее 30 мкм (фракция 3); фракции более 54 мкм элементному анализу не подвергали.

Определили элементный состав фракций 1 и 2 методами АЭС ИСП и АЭС ДПТ. В результате оказалось, что угольная пыль, отобранная на ЦОФ, содержит такие элементы, как Mn, Sn, Cr, Cd, Ba, Ni и Ti на уровне $n \times (10^{-4} - 10^{-3})$ % мас.

В работе также изучено влияние УП на живой организм. Для этого определили изменение элементного состава легочной ткани мышей после введения порошков угля. Животным вводили интраназально УП «Шахты 7 Ноября» Кузнецкого бассейна размером менее 50 мкм. Методом АЭС ИСП в легочной ткани животных были обнаружены такие элементы, как Cd, Cr, Sn на уровне $n \times (10^{-6} - 10^{-4})$ % мас.

1. Хроническая обструктивная болезнь легких (ХОБЛ). URL: [https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/chronic-obstructive-pulmonary-disease-\(copd\)](https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/chronic-obstructive-pulmonary-disease-(copd)).

2. Петунин П. М., Гродель Г. С., Жилиев Н. И. Борьба с угольной и породной пылью в шахтах. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1981. 271 с.

Научные руководители —
канд. хим. наук, ст. преподаватель А. Р. Цыганкова,
канд. биол. наук Е. Б. Логашенко

Разработка и валидация методики определения, изучение фармакокинетики нового противопаркинсонического агента

Д. С. Горина

Новосибирский государственный университет
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Болезнь Паркинсона занимает второе место по распространенности среди нейродегенеративных заболеваний. В настоящее время заболевание неизлечимо, фармакотерапия позволяет только замедлить прогрессирование болезни. Поиск и разработка синтетических соединений нового структурного типа, сочетающих в себе высокую эффективность и низкую токсичность, являются актуальной задачей для фармакологии.

В отделе медицинской химии НИОХ СО РАН получено новое производное монотерпеноида, имеющее рабочее название РА-96. Соединение продемонстрировало высокую противопаркинсоническую активность и является перспективным для дальнейшего внедрения в медицинскую практику. Одной из основных задач является получение и исследование его фармакокинетического профиля при введении различных лекарственных форм.

Для проведения доклинических испытаний разработана и валидирована чувствительная и селективная методика определения производного монотерпеноида в цельной крови мыши методом ВЭЖХ-МС/МС. В качестве метода пробоподготовки использовали осаждение белков цельной крови раствором сульфата цинка в метаноле, что позволило повысить эффективность извлечения и воспроизводимость результатов, а также сократить длительность анализа. Разработанная методика была валидирована по следующим параметрам: стабильность соединения в биологических матрицах при различных условиях хранения; эффект матрицы и степени извлечения для различных способов пробоподготовки; линейность градуировочного графика, правильность и воспроизводимость.

Получены и исследованы фармакокинетические профили при введении различных лекарственных форм исследуемого соединения. Получение времен достижения максимальной концентрации РА-96 в крови и его полного выведения из организма позволило определить направление дальнейшего модифицирования лекарственной формы с целью пролонгирования действия нового противопаркинсонического агента.

Научный руководитель — канд. хим. наук А. В. Ластовка

УДК 543.5

Определение уровня антропогенной нагрузки на *Populus laurifolia* Ledeb.

Т. В. Дудкина

Новосибирский химико-технологический колледж им. Д. И. Менделеева

Для улучшения экологии в городах создаются посадки деревьев, основной ролью которых является способность нивелировать неблагоприятные для человека факторы природного и техногенного происхождения. Среди городских насаждений Западной Сибири наиболее часто встречается тополь лавролистный *Populus laurifolia* Ledeb., относящийся к семейству ивовые (*Salicaceae*), что обуславливается его высокой зимостойкостью. Целью данной работы является изучить и установить влияние антропогенных факторов на *Populus laurifolia* Ledeb.

Отбор проб был произведен в следующих районах: 1 — Завьялово, Алтайский край (контрольный); 2 — Барабинск (НСО); 3 — Новосибирск.

Таблица 1

Кислотность коры *Populus laurifolia* Ledeb.

Образцы *	pH
1	4,61 ± 0,01*
2	5,44 ± 0,01*
3	4,89 ± 0,01*

* p < 0,05

Таблица 2

Оценка качества среды исследуемых территорий по величине флуктуирующей асимметрии (ФА) листа *Populus laurifolia* Ledeb. [1]

Территория	ФА		Балл
	Табличное значение	Полученное значение	
1	0,040–0,044	0,041	II
2	0,050–0,054	0,051	IV
3	0,050–0,054	0,051	IV

Содержание тяжелых металлов определяли методом инверсионной вольтамперометрии на приборе ТА-Эколаб.

Таблица 3

Содержание свинца в образцах коры *Populus laurifolia* Ledeb., мг/дм³

Образцы*	Содержание Pb, мг/дм ³
1	0,30 ± 0,01*
2	0,38 ± 0,01*
3	0,41 ± 0,01*

* p < 0,05

Таблица 4

Содержание кадмия в образцах коры *Populus laurifolia* Ledeb., мг/дм³

Образцы*	Содержание Cd, мг/дм ³
1	0,17 ± 0,01
2	0,23 ± 0,01
3	0,30 ± 0,01

* p < 0,05

Таблица 5

Содержание меди в образцах коры *Populus laurifolia* Ledeb., мг/дм³

Образцы*	Содержание Cu, мг/дм ³
1	0,58 ± 0,01
2	0,66 ± 0,01
3	0,70 ± 0,01

* p < 0,05

Таблица 6

Содержание цинка в образцах коры *Populus laurifolia* Ledeb., мг/дм³

Образцы*	Содержание Zn, мг/дм ³
1	0,60 ± 0,01
2	0,65 ± 0,01
3	0,71 ± 0,01

* p < 0,05

Из совокупности полученных данных следует вывод: с увеличением антропогенной нагрузки на территории произрастания тополя лавролистного закономерно увеличиваются показатели флуктуирующей асимметрии листа *Populus laurifolia* Ledeb., кислотности коры и концентрации тяжелых металлов в коре *Populus laurifolia* Ledeb.

1. Захаров В. М., Баранов А. С., Борисов В. И. и др. Здоровье среды: методика оценки: метод. руководство для заповедников. М.: Центр эколог. политики России, 2000. 68 с.

Научный руководитель — В. В. Макуха

УДК 543.423.1

**Определение состава кристаллов сульфида лантана
и оксида гадолиния методом атомно-эмиссионной спектроскопии
с микроволновой плазмой**

П. В. Ким

Новосибирский государственный университет

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии является одним из основных методов элементного анализа из-за его информативности и оперативности. В качестве источника возбуждения атомов могут быть использованы индуктивно-связанная (ИСП) и микроволновая плазмы (МП). Последняя использует азот в качестве плазмообразующего газа, что значительно снижает себестоимость анализа. При этом МП не уступает ИСП во временной стабильности сигналов и может быть использована для определения элементов основного состава. Перед исследователем стоит задача выбора условий регистрации сигнала, а также внутренних стандартов для повышения точности определения каждого элемента.

В данной работе были подобраны оптимальные условия проведения экспериментов, а также исследованы молекулярные частицы (N_2 , N_2^+ , OH) и элементы, выступающие в качестве внутренних стандартов (Ba, Al, Ga, In) для повышения точности анализа при определении основного состава сульфида лантана, допированного оловом, и оксида гадолиния, допированного европием, а также при определении примесей лития и бора в оксиде гадолиния. Установлено, что градуировочные зависимости для линий олова и серы аппроксимируются прямой в пределах концентраций от десятых долей до сотен мкг/мл, в то время как для РЗЭ в этом же диапазоне концентраций необходимо выбирать элементы-внутренние стандарты для линеаризации градуировочных зависимостей, градуировочные зависимости для линий лития и бора линейны в пределах концентраций от тысячных долей до единиц мкг/мл. Показано, что в качестве элементов-внутренних стандартов для РЗЭ могут быть использованы барий, алюминий, галлий и индий, обладающие близкими к аналитам энергиями ионизации и энергиями возбуждения линий. Методом «введено-найденно» исследованы правильность и сходимость значений концентраций, полученных с помощью линейных градуировочных зависимостей. Полученные результаты были использованы для определения основного состава функциональных кристаллов $La_x Sn_{(2-x)} S_3$ и $Gd_x Eu_{(2-x)} O_3$.

Научный руководитель — канд. хим. наук Е. В. Полякова

Определение фракционного и группового состава термолизного масла

В. С. Крестьянинова

Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

В настоящее время в мире накоплено огромное количество отходов различных пластиков. Основной проблемой утилизации пластиковых отходов является их неоднородный химический состав, поэтому при их переработке преимущество имеют технологии, позволяющие получать из смеси разных пластмасс один целевой продукт. К таким технологиям относится термолиз.

Основным продуктом термолиза пластиков является термолизное масло (ТМ), представляющее собой смесь углеводородов с различными температурами кипения, загрязненную токсичными соединениями галогенов, серы, азота и кислорода. По ряду своих основных свойств термолизные масла во многом превосходят такой ценный природный ресурс, как нефть.

Цель данной работы — изучение фракционного и группового состава термолизного масла, а также продуктов его гидроочистки различными физико-химическими методами для проверки возможности использования его в качестве сырья для процессов нефтепереработки (в частности, гидроочистки).

Результаты анализов ТМ и ВГО

Параметр	ВГО	ТМ
Температура кипения, °С	350–550	200–630
Плотность, г/мл, при T = 100 °С	0,8945	0,7948
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при T = 100 °С	7,40	2,03
Содержание общего N, ppm	1081	2093
Содержание серы, ppm	8486	1494
Содержание ароматических соединений, % масс	49,2	56,4

Проведены работы по предварительной гидроочистке ТМ и ВГО в традиционных условиях для ВГО. Продукты превращений проанализированы на широкий круг физико-химических характеристик, и сделан вывод, что компоненты, содержащиеся в ТМ, обладают большей активностью в реакциях гидрооблагораживания, чем компоненты из классического сырья. Исходя из полученных данных, по плотности, вязкости, фракционному и групповому составу, а также по содержанию таких гетероатомов, как сера и азот, можно предположить, что ТМ возможно использовать в качестве альтернативы ВГО. Это дает возможность для переработки пластиковых отходов путем

использования их как нетрадиционного источника сырья для процессов нефтепереработки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 22-13-20013), <https://rscf.ru/project/22-13-20013/>

Научный руководитель — канд. хим. наук А. В. Сайко

ЛА-ИСП-МС-анализ концентратов примесей методом тонкого слоя

В. Д. Курбатова

Новосибирский государственный университет
Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в настоящее время является одним из наиболее информативных методов количественного химического анализа (КХА) как по числу определяемых элементов, так и по их пределам обнаружения (ПО). Стандартный способ пробоподготовки при ИСП-МС-анализе — это растворение и разбавление проб с их последующим введением в ИСП с помощью пневматического распыления. Аналитических возможностей метода ИСП-МС не всегда достаточно для определения содержания примесных элементов на требуемом уровне. Поэтому наряду с инструментальными методиками КХА актуальна разработка методик с предварительным концентрированием примесей.

Метод тонкого слоя ранее применяли в сочетании с искровой масс-спектрометрией для анализа веществ высокой чистоты с предварительным концентрированием примесей [1]. Суть метода тонкого слоя заключается в выпаривании раствора концентрата примесей на специально подготовленной подложке из кремния высокой чистоты и последующем анализе сухого остатка. К преимуществам метода тонкого слоя можно отнести отсутствие необходимости разбавления концентратов примесей, что позволяет существенно улучшить ПО аналитов и снизить вероятность внесения неконтролируемых загрязнений. В настоящее время наиболее подходящим способом введения проб в ИСП при использовании метода тонкого слоя является лазерная абляция (ЛА).

Цель работы — развитие метода тонкого слоя для ЛА-ИСП-МС-анализа веществ высокой чистоты с предварительным концентрированием примесей. Выбраны оптимальные условия ЛА, обеспечивающие эффективный отбор концентрата с минимальным вкладом материала подложки. Показано, что использование внутреннего стандарта позволяет улучшить прецизионность результатов измерений. Проведена оценка аналитических возможностей метода тонкого слоя в сочетании с ЛА-ИСП-МС для анализа веществ высокой чистоты с предварительным концентрированием примесей на примере азотной кислоты. Выполнена оценка ПО аналитов и проведена проверка правильности результатов КХА.

1. Сапрыкин А. И., Шелпакова И. Р., Чанышева Т. А., Юделевич И. Г. Метод тонкого слоя в искровой масс-спектрометрии. Анализ поверхности кремниевых пластин // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 7. С. 1238–1242.

Научный руководитель — канд. хим. наук Н. С. Медведев

УДК 543.054; 543.055

**Пробоподготовка взвеси на фильтрах спеканием с боратами:
введение дополнительной стадии озоления**

А. А. Ломова

Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

В рамках большого проекта РНФ были исследованы пробы снежной взвеси, отобранные в Ямало-Ненецком автономном округе. Измерения содержаний микро- и макроэлементов проводились методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Для перевода элементов в раствор был использован обычный метод разложения в смеси азотной, соляной и плавиковой кислот. Однако полученные результаты по содержанию для ряда элементов (Al, Si, Na, K, Ca, а также Zr, Hf, Sc, PЗЭ) указывают на то, что кислотное разложение не привело к полному разложению основной минеральной составляющей пробы.

Для решения данной проблемы было решено применять методику сплавления с метаборатом лития. Стандартная методика сплавления с метаборатом предполагает использование анализируемого образца в порошкообразном виде [1]. Однако, поскольку исследуемые образцы представляют собой взвесь из твердых частиц, сорбированных на бумажных и ацетатных фильтрах, возникла потребность в модификации стандартной методики путем введения дополнительной стадии озоления.

Модифицированная методика отработана на стандартных образцах. Образцы представляли собой фильтры разного диаметра пор со взвесью стандарта БИЛ-1 из отфильтрованных модельных растворов. Озоление проводили в платиновых тиглях. Во избежание загрязнения проб платиновые тигли помещали в фарфоровые тигли и закрывали фарфоровыми крышками. Нагрев производили постепенно с шагом в 50 °С. Дальнейшая пробоподготовка и измерения проводились согласно опубликованной методике [1].

Показано, что адаптация методики пробоподготовки не влияет на правильность получаемых результатов. Ошибка определения большинства элементов в стандарте БИЛ-1 на фильтрах, в частности для Al, Si, Na, K, Ca, Zr, Hf, Sc и PЗЭ, не превышает ошибку метода или близка к ней, что указывает на применимость варианта пробоподготовки и в общем метода разложения пробы к образцам на фильтрах.

1. Николаева И. В. и др. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) // Геохимия. 2008. № 10. С. 1085–1091.

Научный руководитель — канд. геол.-минерал. наук М. Ю. Кропачева

Разработка методики анализа методом ВЭЖХ-МС/МС для изучения стабильности и фармакокинетики противовирусного агента

А. Г. Немолочнова

Новосибирский институт органической химии
им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирский государственный университет

Поиск новых противовирусных агентов является одним из приоритетных направлений исследований в области медицинской химии. Это обусловлено распространением широкого спектра вирусных инфекций и появлением новых опасных вирусных заболеваний. В Лаборатории физиологически активных веществ НИОХ СО РАН было синтезировано вещество К-142, показавшее высокую активность против респираторно-синцитиального вируса RSV [1].

Ключевым шагом в изучении активности вещества является проверка активности на животных моделях после экспериментов *in vitro*. Нужно знать фармакокинетику вещества, чтобы подобрать дозу и режим ведения. Цель данной работы — разработка методов определения агента К-142, изучение его стабильности в цельной крови и плазме крови мыши, а также изучение фармакокинетики.

В результате проделанной работы подобраны условия анализа для агента К-142 методом ВЭЖХ-МС/МС и исследована стабильность в цельной крови и плазме крови мыши. С использованием метода сухого пятна крови подобраны условия пробоподготовки для анализа вещества в цельной крови мыши.

1. Volobueva A. S., Yarovaya O. I., Kireeva M. V. et al. Discovery of New Ginsenol-like Compounds with High Antiviral Activity // *Molecules*. 2021. Vol. 26. P. 6794.

Научный руководитель — канд. хим. наук А. Д. Рогачев

УДК 543.062; 543.423

Аналитический контроль процесса переработки теллурида меди

Д. В. Нефедьев

Новосибирский государственный университет

Теллур практически не имеет собственных месторождений и в основном производится из анодных шламов электролитического рафинирования меди и никеля, продуктов переработки полиметаллических руд. Извлечение теллура из теллурида меди (ТМ) малоизучено, однако представляется перспективным. В настоящее время на территории РФ бедные теллурсодержащие промпродукты аффинажного производства ограничено использовались предприятием «Красцветмет» для получения технического теллура Т-1.

Процедуру извлечения теллура целесообразно реализовать в две стадии: классическое гидromеталлургическое извлечение теллура в виде щелочного раствора теллурита натрия и электроэкстракция теллура из полученного раствора. Для характеристики исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов, для выбора или оперативного изменения технологических решений требуется аналитический контроль элементного состава соединений на всех стадиях описанного технологического процесса. Для решения поставленной задачи целесообразно применять многоэлементные спектральные методы, например атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП).

При проведении АЭС ИСП анализа применяли спектрометр высокого разрешения iCAP-6500 фирмы *Thermo Scientific* в условиях, рекомендованных производителем: мощность ИСП 1150 Вт; скорость потока аргона 0,6–0,7 л/мин; скорость перистальтического насоса 60 об/мин. Подготовленные растворы проб вводили в плазму в виде аэрозолей с помощью пневматического распылителя *SeaSpray*. Для обеспечения универсальности и экспрессности использовали многоэлементные стандартные растворы фирмы «Скат» (г. Новосибирск) на основе разбавленной азотной кислоты.

Для обеспечения правильности полученных результатов проводили выбор спектральных линий аналитов, выбор концентрации матричного компонента и сравнение с независимым методом. Разработанные методики позволяют определять широкий круг элементов (до 40) в порошке ТМ, растворе для выщелачивания и осажденном оксиде теллура на уровне до $n \cdot 10^{-5}$ % мас. Внутрилабораторная прецизионность не превышает 25 %.

Научный руководитель — канд. хим. наук, ст. преподаватель А. Р. Цыганкова

Аналитический контроль технологического процесса получения теллура

Н.А. Орлов

Новосибирский государственный университет

На предприятии ООО «СибХимТехнологии» была разработана и внедрена технологическая схема переработки нестандартного сырья из неблагородных металлов от концентратов пылей электрофильтров. Основными компонентами данного сырья являются Те, Pb и Sn, в качестве примесей — драгоценные металлы (Au, Ag), металлы платиновой группы (МПП): Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, также возможно содержание Bi, Cu, Fe, Ni, Sb и Zn. Для получения из данного типа сырья теллура, соответствующего требованиям марки T000, согласно которой регламентируется содержание примесей Ag, Al, Cu, Fe, Na, Ni, Pb, Se, Si [1], необходима отладка технологического процесса. Для достижения цели рационально применить постадийный аналитический контроль современным многоэлементным методом, например атомной-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП).

Для реализации аналитического контроля необходимо разработать унифицированную методику анализа, с помощью которой возможно оценить содержание аналитов в сырье с высоким содержанием теллура и поверить соответствие конечного продукта марке T000. В ходе работы были выбраны аналитические линии для определяемых аналитов и инструментальные условия анализа. Для унификации методик анализа теллура и его соединений целесообразно использовать единый набор образцов сравнения (ОС), например на основе водных или слабокислых растворов. По этой причине необходимо изучить влияние концентрации матричного компонента на аналитический сигнал аналитов. Экспериментально показано, что оптимальной концентрацией при использовании слабокислых ОС с добавлением внутреннего стандарта является 40 г/л теллура. Для проверки правильности разработанной методики был проведен эксперимент «введено-найденно». Предложенная методика позволяет определять до 61 элемента-примеси, в том числе 17 важных технологических примесей: Ag, Al, As, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb и Sb; 5 МПП: Ir, Pd, Pt, Rh и Ru; 15 редкоземельных элементов: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Yb. Пределы обнаружения аналитов находятся в интервале: от $n \times 10^{-7}$ до $n \times 10^{-4}$ % мас., внутрилабораторная прецизионность не превышает 25 %.

1. ГОСТ 17614-2018. Теллур технический. Технические условия (с Поправкой). М.: Изд-во стандартов, 2018. 12 с.

Научный руководитель — канд. хим. наук О.В. Лундовская

УДК 543.631

**Применение атомно-эмиссионной спектromетрии
с микроволновой плазмой для определения фосфора
в арилфосфинах и их комплексах с никелем и железом**

С. Ю. Петракова

Новосибирский государственный университет
Новосибирский институт органической химии
им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

Фосфор и его соединения играют важную роль для живых организмов и находят широкое применение в различных областях. Например, некоторые фосфорорганические вещества используются в органическом синтезе. Арилфосфиновые лиганды способны образовывать с металлами комплексы, являющиеся высокоактивными каталитическими системами для многих реакций. Определение содержания фосфора, наряду с углеродом и водородом, требуется для контроля чистоты как образующихся комплексов, так и исходных лигандов.

Объектами исследования являются 11 арилфосфиновых лигандов (%P = 4–12) и 3 комплекса с металлами (%P = 9–12). Использование классического спектрофотометрического метода определения фосфора в этих соединениях привело к занижению результатов, абсолютная погрешность анализа для ряда веществ составила ≥ 1 %. Дальнейшие исследования с применением метода ионной хроматографии показали наличие в растворах после разложения нескольких полифосфатных форм, что является одной из вероятных причин занижения. Поэтому метод атомно-эмиссионной спектromетрии с микроволновой плазмой (МП-АЭС), не чувствительный к различным формам фосфора, был выбран для анализа исследуемых образцов.

Цель настоящей работы — оптимизация методики определения фосфора в арилфосфиновых лигандах и их комплексах с металлами методом атомно-эмиссионной спектromетрии с микроволновой плазмой.

В ходе работы были подобраны условия минерализации образцов и определения фосфора на МП-АЭС-спектрометре Agilent 4100. Установлено, что для анализа фосфорорганических лигандов необходимо проводить минерализацию в колбе, наполненной кислородом (по Шенигеру), однако в случае металлорганических комплексов этот метод разложения не подходит из-за возможного осаждения фосфатов металлов на платиновом держателе, поэтому было применено разложение в микроволновой системе Milestone Ethos One. Определено содержание фосфора во всех 14 исследуемых соединениях, при этом абсолютная погрешность анализа не превысила 0,4 %.

Научный руководитель — канд. хим. наук В. Д. Тихова

БИОХИМИЯ

УДК 577

Метаболомный профиль сыворотки крови больных психическими и нейродегенеративными расстройствами

Я. Е. Аева

Новосибирский государственный университет

Психические и нейродегенеративные расстройства представляют собой серьезную медико-социальную проблему во всем мире в связи с высокой распространенностью, хроническим течением и высоким процентом инвалидизации пациентов. Трудности в создании новых эффективных методов диагностики, лечения и предупреждения психических заболеваний связаны с недостаточным пониманием молекулярных механизмов процессов, принимающих участие в развитии психической составляющей этих расстройств. Особую актуальность приобретает поиск периферических маркеров в крови, которые могут быть использованы для диагностики заболевания и прогноза терапии.

Цель данной работы — анализ сыворотки крови методом масс-спектрометрии высокого разрешения с хроматографическим разделением для построения метаболомного профиля пациентов с шизофренией и депрессивными расстройствами и поиска метаболомных маркеров. Всего было исследовано 211 образцов: 68 образцов сыворотки крови пациентов с депрессивным расстройством, 82 — с шизофренией и 61 — здоровых доноров.

Для проведения нецелевой идентификации метаболитов были подобраны условия хроматографического разделения: варьировали градиент, состав элюентов, время проведения хроматографии, что позволило обнаружить максимально возможное количество метаболитов. Для обработки полученных данных использовалось программное обеспечение Compound Discoverer 3.1 (Thermo Fisher Scientific). В первую очередь проводился поиск ионов в базах данных масс-спектров, таких как Chemspider, MzCloud, MzVault. Далее проводилась статистическая обработка по выявлению различий между группами пациентов с помощью сравнительного анализа «Дифференциальный анализ» со значениями P-value 0,05; Log₂ Fold 1 и путем построения Volcano-диаграмм. Это позволило выявить комплекс сходных изменений в концентрации метаболитов крови. Например, между группами пациентов с шизофренией и здоровыми донорами были найдены различия в 30 метаболитах, из которых только 4 были идентифицированы: 3-метилгистидин, пальмитоилсфингомиелин, (2R)-2-[(9Z,12Z)-9,12-октадекадиеноилокси]-3-(пальмитоилокси)пропил-2-(триметиламмоний)этилфосфат и 7-метил-3-нитроимидазо[1,2-а]пиридин. Тогда как между группами пациентов с депрессивным расстройством и здоровыми донорами были найдены различия в 193 метаболитах. Из них 55 были идентифицированы в базах данных, например обнаружены пропионил-L-карнитин, пиноленовая кислота, триэтиламин и др.

Научный руководитель — канд. хим. наук А. А. Чернонос

УДК 615.074

Валидация методов определения атенолола и апиксабана в сухих пятнах плазмы крови с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения

Л. В. Аксенова

Новосибирский государственный университет
Институт химической биологии
и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск

В качестве простой техники определения концентраций лекарственных препаратов в крови применяют анализ сухих пятен крови и ее плазмы. Однако ограниченное количество пробы увеличивает сложность измерения аналитов, поэтому для анализа концентраций лекарств в сухих пятнах плазмы используется метод жидкостной хроматографии, сопряженной с масс-спектрометрией, обладающей высокой чувствительностью, селективностью и гибкостью. Интерес в плане изучения представляют атенолол, являющийся селективным β 1-адреноблокатором и входящий в список жизненно необходимых и важнейших лекарственных средств [1], и апиксабан, относящийся к новым пероральным антикоагулянтам [2].

Цель настоящей работы — разработка и валидация метода жидкостной хроматографии, сопряженной с масс-спектрометрией высокого разрешения (LC-HRMS) с использованием режима параллельного мониторинга реакций (PRM) для количественного определения апиксабана и атенолола в сухих пятнах плазмы крови с простой процедурой экстракции.

В ходе работы экспериментально определены оптимальные условия экстракции для каждого препарата: состав и объем растворителя, температура и время экстракции.

Образец человеческой плазмы объемом 25 мкл помещали на карточки Whatman 903 Protein Saver и полностью высушивали. Диски диаметром 3,2 мм из сухих пятен плазмы вырезали с помощью панчера и добавляли к каждому образцу 100 мкл экстрагирующего растворителя, содержащего внутренний стандарт. После их инкубации на шейкере при 800 об/мин в течение 15 мин и 40 °С и последующего быстрого центрифугирования экстракты переносили в пробирку объемом 300 мкл для дальнейшего анализа методом LC-HRMS. Данные были получены в режиме PRM путем обнаружения всех ионов целевого продукта с погрешностью 10 ppm. Общее время анализа не превышало 5 мин.

Метод LC-HRMS был валидирован с $R^2 > 0,99$ в диапазоне 10–400 нг/мл для апиксабана и 5–1000 нг/мл для атенолола. В пределах этого диапазона внутри- и межсуточное изменение точности и разброса составляло $< 15\%$ для обоих препаратов. Апиксабан и атенолол в сухих пятнах плазмы крови оставались стабильными в течение месяца при хранении при комнатной температуре и при температуре 4 °С.

Результаты разработки и валидации метода показали, что метод является селективным и надежным для определения апиксабана и атенолола в сухих пятнах плазмы крови методом LC-HRMS.

1. Ram C. V. S. Beta-Blockers in Hypertension // Am. J. Cardiology. 2010. Vol. 106, № 12. С. 1819–1825.
2. Wieland E., Shipkova M. Pharmacokinetic and Pharmacodynamic Drug Monitoring of Direct-Acting Oral Anticoagulants: Where Do We Stand? // Ther. Drug Monit. 2019. Vol. 41, № 2. С. 180–191.

Научный руководитель — канд. хим. наук А. А. Чернонос

УДК 577.31

Исследование зависимости кинетических констант процесса полимеразного синтеза, катализируемого ДНК-полимеразами, от температуры реакции

М. О. Архипов

АО «Вектор-Бест», Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Полимеразная цепная реакция (ПЦР) является одним из важнейших биотехнологических методов, который широко применяется в молекулярной диагностике, например для идентификации патогенных микроорганизмов. В основе данного метода лежит разветвленная цепная реакция репликации двухцепочечного фрагмента ДНК за счет работы фермента ДНК-полимеразы. Разнообразие сфер применения данного метода требует ДНК-полимеразы с различными свойствами, а также необходимость понимания того, как эти свойства ДНК-полимераз зависят от ионной силы, рН и температуры.

Цель данной работы — исследование зависимости кинетических констант реакции полимеразного синтеза от температуры реакции для ДНК-полимеразы I бактерии *Thermus aquaticus* (Taq-полимеразы) и для химерного белка, представляющего собой фрагмент Стоффеля Taq-полимеразы, сшитого с ДНК-связывающим белком *Sulfolobus solfataricus*.

В работе рассматривается механизм, ограниченный тремя ключевыми стадиями. В системе присутствует олигонуклеотид со вторичной структурой типа шпилька, полимеразы, дезоксирибонуклеозидтрифосфаты и другие неспецифические компоненты реакционной смеси. Полимераза на каждом этапе может связаться с олигонуклеотидом (кинетическая константа скорости ассоциации — k_a), диссоциировать из комплекса полимеразы-субстрат (кинетическая константа скорости диссоциации — k_d) или нарастить субстрат на одно звено (каталитическая константа скорости реакции полимеризации — k_{cat}).

Все кинетические константы были получены путем измерения анизотропии флуоресценции (k_a и k_d) или общего уровня флуоресценции (k_{cat}) на спектрометре остановленного потока. В работе исследовался температурный диапазон от 25 до 55 °С.

Показано, что полученные зависимости всех кинетических констант от температуры реакционной среды при построении в координатах Аррениуса имеют линейный вид. Также рассчитаны энергии активации (E_a) для всех стадий полимеразного синтеза, стадии ассоциации полимеразы с ДНК-субстратом и стадии диссоциации комплекса полимеразы-субстрат E_a около 30 кДж/моль, а для стадии полимеризации — около 80 кДж/моль.

Полученные температурные зависимости могут использоваться, например, для математического моделирования ПЦР в реальном времени.

Научный руководитель — д-р мед. наук Э. Ф. Аглетдинов

Исследование человеческого сывороточного альбумина как основы для систем доставки биологически активных соединений

И. А. Бауэр

Институт химической биологии
и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Разработка систем доставки противоопухолевых препаратов на основе человеческого сывороточного альбумина (ЧСА) представляет собой важную задачу современной молекулярной биологии и клинической медицины. Системы доставки на основе ЧСА привлекают внимание исследователей вследствие нетоксичности, биосовместимости и биоразлагаемости белка.

Цель данной работы — исследование ЧСА в качестве основы для конструирования многофункциональных систем доставки биологически активных соединений для дальнейших биомедицинских применений. В качестве терапевтического агента был выбран доксорубин — эффективное химиотерапевтическое средство для лечения рака, применение которого ограничено его высокой кардиотоксичностью и низкой специфичностью к раковым тканям. ЧСА, связываясь с доксорубином, может снижать его токсичность и обеспечивать поддержание постоянной концентрации препарата в крови на протяжении длительного периода. В качестве нацеливающих лигандов были выбраны фолиевая кислота, а также различные последовательности олигонуклеотидов. В ходе исследований был показан обратимый механизм связывания доксорубина с ЧСА, зависящий от pH. Умеренное сродство в слабых щелочных условиях может снизить концентрацию доксорубина в плазме крови и уменьшить его токсичность для здоровых тканей. С другой стороны, слабое связывание в кислых условиях может способствовать специфическому высвобождению доксорубина в кислой среде опухолевых тканей. При нековалентной модификации ЧСА нацеливающими компонентами были получены константы связывания, величины которых может быть недостаточно, чтобы комплекс между носителем и направляющим агентом не подвергся разрушению в процессе доставки лекарственного агента в сайт опухоли. Поэтому помимо нековалентного связывания были апробированы подходы ковалентной модификации ЧСА фолиевой кислотой и олигонуклеотидами.

Полученные данные играют важную роль для разработки новых систем доставки противоопухолевых препаратов на основе сывороточного альбумина человека и возможности интеграции конечного продукта в клиническую практику лечения опухолевых заболеваний.

Исследование поддержано в рамках государственного задания ИХБФМ СО РАН № 121031300042-1.

Научный руководитель — канд. хим. наук Е. В. Дмитриенко

УДК 577.113.4

Дизайн и синтез РНК для экспрессии генов в клетках человека

И. А. Бахно

Новосибирский государственный университет
Институт химической биологии
и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск

Информационные РНК (иРНК) — это универсальный инструмент, который может быть использован в качестве терапевтических препаратов для белок-заместительной терапии, лечения генетических и раковых заболеваний, а также для предупреждения инфекционных заболеваний (РНК-вакцины). Используя синтетические иРНК, можно экспрессировать практически любой белок в эукариотической клетке, например белковые инструменты для редактирования генов или белки антигены в зависимости от необходимости. Тем не менее применение иРНК ограничивается ее низкой устойчивостью к нуклеазам и отсутствием эффективных транспортеров для внутриклеточной доставки. Исходя из этого, модификация иРНК с целью улучшения или придания ей новых свойств является актуальной задачей.

Данная работа направлена на дизайн и синтез новых модифицированных конструкций иРНК, кодирующих репортерный белок, и анализ эффективности его трансляции. Введение модификаций в состав иРНК на данный момент возможно с помощью рибонуклеотид трифосфатов, однако такой способ обеспечивает случайное встраивание модификации и в случае введения объемных заместителей может приводить к снижению эффективности или отсутствию трансляции. Для направленного ведения модификации использована методика, аналогичная методике введения синтетического кэпа. При этом ввиду замены кэп-структуры на химическую модификацию вместо классического варианта иРНК, несущего на 5'-конце кэп, было решено ввести в 5'-нетранслируемую область регуляторный участок, обеспечивающий кэп-независимую инициацию трансляции — участок внутренней посадки рибосомы (IRES). В своем составе иРНК также содержала 3'-нетранслируемую область и поли(А)-хвост.

Научный руководитель — канд. хим. наук И. С. Довыденко

УДК 577.113.7

**Исследование адсорбции ДНК-дуплексов,
содержащих одноцепочечные «нависания», на наночастицах золота**

Е. А. Горбунова

Новосибирский государственный университет
Институт химической биологии
и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск

Разработка систем внутриклеточной доставки терапевтических нуклеиновых кислот (НК), а также сенсоров для выявления НК — активно развивающееся направление биоорганической химии. Наночастицы золота (НЧЗ) — перспективный носитель НК, необходимый для разработки таких систем. Ранее нами была изучена нековалентная адсорбция одноцепочечных (оц) ДНК на НЧЗ в низкосолевых условиях [1]. При этом процесс адсорбции двухцепочечных (дц) ДНК на НЧЗ в литературе описан скупо.

Цель работы — изучение нековалентной адсорбции дцДНК, содержащих комплементарные несоответствия («нависания»), на сферических НЧЗ в условиях низкой ионной силы. Термодинамические и кинетические параметры адсорбции ДНК на НЧЗ исследовали по данным интенсивности флуоресценции, радиометрии и методом гель-электрофореза. Дуплексы состояли из нативных 20-звенных ДНК. «Нависания», содержащие один, два или четыре высокоаффинных к НЧЗ TTGTTG-мотива [2], располагались на 3'-конце ДНК-цепей.

Установлено, что высокоаффинный мотив служит якорем и обеспечивает компактное размещение олигонуклеотида на поверхности НЧЗ. В то же время включение высокоаффинного «нависания» длиной 12–24 н. в состав дцДНК не увеличило эффективность его адсорбции на НЧЗ. Показано, что при получении ассоциатов НЧЗ с ДНК в различных температурных условиях (в диапазоне от 15 до 45 °С) существует более одного термодинамически устойчивого состояния системы НЧЗ-ДНК для некоторых из изученных дцДНК. При этом в каждом из этих состояний система НЧЗ-ДНК представляет собой набор разнозаряженных ассоциатов, представленность которых различна в зависимости от условий получения ассоциатов. Совокупность полученных экспериментальных данных указывает на кооперативный характер связывания ДНК и НЧЗ.

Исследование поддержано в рамках государственного задания ИХБФМ СО РАН № 121031300042-1.

1. Epanchintseva A., Vorobjev P., Pyshnyi D., Pyshnaya I. Fast and Strong Adsorption of Native Oligonucleotides on Citrate-Coated Gold Nanoparticles // *Langmuir*. 2018. Vol. 34, № 1. P. 164–172.

2. Vorobjev P., Epanchintseva A., Lomzov A. et al. DNA Binding to Gold Nanoparticles through the Prism of Molecular Selection: Sequence-Affinity Relation // *Langmuir*. 2019. Vol. 35. P. 7916–7928.

Научный руководитель — канд. хим. наук А. В. Епанчинцева

Фоторасщепляемые олигонуклеотиды как инструменты молекулярной биологии

Е. С. Горленко

Новосибирский государственный университет
Институт химической биологии
и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск

Актуальной задачей молекулярной и синтетической биологии является создание молекулярно-биологических систем с регулируемой активностью. Введение фоточувствительных компонентов в состав конструкций на основе нуклеиновых кислот (НК) позволяет эффективно контролировать их функционирование путем облучения светом в УФ-диапазоне. Одним из вариантов является использование НК-конструкций, в которых дополнительный фоторасщепляемый олигонуклеотид блокирует активность до момента облучения. Облучение приводит к разрушению блокирующего олигонуклеотида и активации НК-конструкции.

Цель данной работы — синтез модифицированного олигодезоксирибонуклеотида, содержащего три фоторасщепляемых линкера внутри цепи, и исследование его физико-химических свойств в сравнении с его немодифицированным аналогом.

Для введения фоточувствительного линкера синтезирован фосфитамида на основе 1-(2-нитрофенил)-1,2-этандиола. С его использованием в ходе автоматического твердофазного фосфитамидного синтеза получен 3'-алкинмодифицированный фоторасщепляемый олигонуклеотид, содержащий три фоторасщепляемых линкера, и его фотостабильный аналог. Методом азид-алкинового циклоприсоединения синтезированы конъюгаты этих олигонуклеотидов с пиреном на 3'-конце. Получен 3'-флуоресцеин меченый комплементарный олигодезоксирибонуклеотид. Методом задержки в геле продемонстрировано уменьшение термодинамической стабильности комплекса ДНК-мишени с фоторасщепляемым олигонуклеотидом по сравнению с комплексом, содержащим немодифицированный олигонуклеотид той же последовательности. Исследована эффективность расщепления олигонуклеотида с фотолинкерами под действием УФ-облучения.

Полученные результаты подтверждают перспективность использования фоторасщепляемых блокирующих олигонуклеотидов для создания регулируемых систем на основе НК-конструкций.

Исследование выполнено в рамках Госзадания ФГБУН ИХБФМ СО РАН (2021–2023 гг.) № 121031300042-1.

Научный руководитель — канд. хим. наук Д. С. Новопашина

УДК 577.112.824

Синтез и характеристика наночастиц на основе сывороточного альбумина человека для биомедицинских применений

Е. В. Григорьева

Новосибирский государственный университет
Институт химической биологии
и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск

В последние десятилетия наноматериалы активно используют при разработке систем доставки лекарственных препаратов. Согласно литературным данным, одними из наиболее изучаемых для таких целей наноструктур являются наночастицы на основе природных биополимеров. Использование таких наночастиц при конструировании систем доставки лекарственных средств позволяет пролонгировать действие введенного лекарственного препарата, защищать лекарственные вещества от деградации и клетки организма от токсического действия вводимых препаратов. Альбумин — транспортный белок, основной компонент плазмы крови человека, препараты на его основе биоразлагаемы, биосовместимы и менее иммуногенны.

Цель данной работы — получение наноразмерных частиц из альбумина и исследование перспектив их использования в качестве компонентов систем доставки лекарственных препаратов.

Получены наночастицы из альбумина с использованием в качестве сшивающего агента глутарового альдегида в спирте ($d = 87 \pm 4$ нм, ИПД = $0,23 \pm 0,012$). Осуществлены варианты функционализации поверхности белковых наночастиц остатками фолиевой кислоты, которая может выступать в качестве направляющего лиганда при конструировании систем доставки противораковых препаратов ($d = 180 \pm 4$ нм, ИПД = $0,25 \pm 0,05$).

Исследована эффективность загрузки полученных наночастиц противораковым препаратом — доксорубицином в двух вариантах: постсинтетическая сорбция доксорубицина на поверхность НЧ ($d = 237 \pm 5$ нм, ИПД = $0,27 \pm 0,015$) и при совместном синтезе НЧ в присутствии доксорубицина ($d = 150 \pm 4$ нм, ИПД = $0,214 \pm 0,02$). Емкость НЧ по лекарственному препарату составила $80 \pm 0,5$ мкг/мл и $75 \pm 0,3$ мкг/мл соответственно.

Исследована эффективность высвобождения препарата из наноконструкций при различных рН раствора 3–7, в присутствии фетальной бычьей сыворотки и протеолитического фермента — протеиназы К.

Исследована токсичность полученных наноматериалов *in vitro* на линии клеток рака легкого А549.

Исследование поддержано в рамках государственного задания ИХБФМ СО РАН № 121031300042-1.

Научный руководитель — канд. хим. наук Е. В. Дмитриенко

УДК 577.113.4

Синтез и свойства 5'-конъюгатов олигонуклеотидов с кластерами бора

О. А. Должикова

Новосибирский государственный университет

Перспективным подходом к лечению опухолей мозга является бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ), основанная на облучении опухолевых клеток, насыщенных изотопом бора-10, потоком эпитепловых нейтронов. Одним из ключевых моментов при БНЗТ является доставка в клетки опухоли достаточного количества бора-10. Введение соединений бора в состав конструкций на основе нуклеиновых кислот, таких как, например, аптамеры, позволяет создавать новые перспективные препараты для БНЗТ. Введение сразу нескольких кластеров бора в состав олигонуклеотидных конструкций позволит повысить концентрацию бора-10 в клетках.

Цель данной работы — разработка нового подхода к введению нескольких кластеров бора на 5'-конец олигонуклеотидных конструкций и исследование физико-химических свойств таких конъюгатов.

Для введения нескольких кластеров бора на 5'-конец олигонуклеотида использовали аминокпроизводное тетрамера, содержащего 4 кластера бора, в сочетании с методом активации концевой гидроксильной группы защищенного полимерсвязанного олигонуклеотида. Олигомеры, содержащие один кластер бора, получали с использованием описанного ранее подхода. Введение кластеров бора уменьшает подвижность конъюгатов при электрофоретическом разделении в полиакриламидном геле и увеличивает время удерживания при офВЭЖХ.

Исследовали влияние кластеров бора, введенных на 5'-конец модельных олигодезоксирибонуклеотидов, на стабильность их комплексов с ДНК и РНК-мишенями методом термической денатурации комплексов и методом задержки в геле. Результаты, полученные этими методами, хорошо согласовывались. Показано, что при введении одного кластера бора на 5'-конец олигонуклеотида стабильность комплекса понижается, а при введении 4 кластеров бора понижается более значительно. Такой эффект может объясняться дополнительными взаимодействиями, возникающими между кластерами бора и комплиментарным комплексом олигонуклеотида и ДНК-мишени.

С использованием предложенного подхода получены аптамеры, содержащие 4 кластера бора, и исследовано их проникновение в клетки глиобластомы.

Предложенный подход может быть использован для создания перспективных препаратов для БНЗТ на основе олигонуклеотидов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 19-74-20127).

Научный руководитель — канд. хим. наук Д. С. Новопашина

УДК 54.057; 577.181.5; 577.181.7

Синтез новых антибактериальных препаратов на основе ципрофлоксацина

Д. А. Задворных

Новосибирский государственный университет
Институт химической биологии
и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск

В связи с появлением и распространением штаммов бактерий, устойчивых практически ко всем известным антибиотикам, в настоящее время резко возросла потребность в новых антибактериальных препаратах, способных воздействовать на антибиотикоустойчивые штаммы микроорганизмов.

Ранее в ЛОрС ИХБФМ СО РАН были получены поликатионные амфифилы на основе 1,4-дизабицикло[2.2.2]октана (DABCO), которые показали высокую противомикробную активность путем воздействия на две мишени (расщепление РНК и нарушение целостности мембран) [1–3]. Для снижения вероятности возникновения резистентности в данной работе предлагается синтезировать серию конъюгатов поликатионных амфифилов с антибиотиком ципрофлоксацином, способных воздействовать на три мишени одновременно.

Разработаны методы синтеза и получены димеры, содержащие два остатка DABCO и ципрофлоксацина. Соединения отличаются природой линкерной группы между остатками DABCO и расстоянием между остатками DABCO и антибиотиками. Структуры подтверждены методами ЯМР и масс-спектрометрии. Исследована биологическая активность полученных молекул на грамположительных и грамотрицательных штаммах бактерий и изучена кинетика действия наиболее эффективного соединения.

1. Burakova E. et al. Structure-Activity Relationships in New Polycationic Molecules Based on Two 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]Octanes as Artificial Ribonucleases // *Bioorg. Chem.* 2014. Vol. 57. P. 127–131.
2. Yarinich L.A. et al. Synthesis and Structure-Activity Relationship of Novel 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]Octane Derivatives as Potent Antimicrobial Agents // *Eur. J. Med. Chem.* 2015. Vol. 95. P. 563–573.
3. Burakova E.A. et al. Biological Evaluation of Tetracationic Compounds Based on Two 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]Octane Moieties Connected by Different Linkers // *Bioorg. Med. Chem.* 2016. Vol. 24, № 22. P. 6012–6020.

Научный руководитель — канд. хим. наук Л. С. Королева

УДК 577.113.4

Изучение фосфорилгуанидиновых олигодезоксирибонуклеотидов с бисимидазолсодержащими производными гистамина для направленного расщепления РНК

В. В. Илющенко, А. С. Павлова

Новосибирский государственный университет
Институт химической биологии
и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск

Изучение терапевтических нуклеиновых кислот как объектов лечения или коррекции различных патологий в настоящее время переживает новый виток развития. Этому способствует появление новых аналогов нуклеиновых кислот, например фосфорилгуанидиновых олигодезоксирибонуклеотидов (РГО), обладающих электронейтральным углеводно-фосфатным остовом [1].

Цель работы — получение олигодезоксирибонуклеотидных (ОН) конъюгатов, содержащих частично электронейтральный остов, с пептидомиметиками и их исследование для направленного расщепления РНК (ген-направленная терапия). В качестве пептидомиметиков использовали бисимидазол-производные гистамина [2], которые вводили в состав ОН-конъюгатов с помощью реакции азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемой ионами Cu (I).

Получены 16-звенные ОН-конъюгаты, на 5'-конце которых были десять подряд расположенных РГО-остатков и остаток пептидомиметика. Сравнение реакционной способности ОН-конъюгатов, состоящих из немодифицированных нуклеотидов или имеющих частично электронейтральный остов, проводили при комнатной температуре в различных растворах: (i) 50 мМ Трис-НСl, рН 7,5, 100 мМ NaCl; (ii) 50 мМ имидазол-НСl, рН 7,0, 100 мМ NaCl; (iii) культуральная среда DMEM. Показано, что в условиях (i) и (ii) степень расщепления РНК-мишени как немодифицированных, так и РГО-конъюгатами составляет ~ 2 % (сайт преимущественного гидролиза UAG). В культуральной среде DMEM РГО-конъюгаты способны более эффективно расщеплять РНК-мишени, степень расщепления ~ 30 %.

Таким образом, полученные нами РГО-конъюгаты могут быть использованы в качестве искусственных рибонуклеаз и осуществлять направленное расщепление РНК.

Исследование поддержано в рамках государственного задания ИХБФМ СО РАН № 121031300042-1.

1. Kupryushkin M. S., Pyshnyi D. V., Stetsenko D. A. Phosphoryl Guanidines: A New Type of Nucleic Acid Analogues // Acta Naturae. 2014. Т. 6. № 4(23).
2. Pavlova A. S. et al. Novel Bis-Imidazole-Containing Peptidomimetic Molecules for Metal-

Independent RNA Cleavage: The Synthesis and Solid-Phase Screening Method // Russ. J. Bioorg. Chem. 2019. Vol. 45. P. 813–824.

Научный руководитель — канд. хим. наук И. А. Пышная

Оценка протеолитической активности антител при биполярном аффективном расстройстве

Д. В. Казанцева, А. Р. Васильева

НИИ психического здоровья, Томский медицинский центр РАН
Сибирский государственный медицинский университет, Томск

Аффективные расстройства являются серьезным социально-экономическим и медицинским бременем для современного общества. В рамках изучения патогенеза данного заболевания все больше внимания уделяется процессам воспаления, нарушений иммунологической регуляции и аутоиммунному компоненту. В частности, появились первые работы, указывающие на наличие ДНК-гидролизующих антител (Ат) при биполярном аффективном расстройстве (БАР). Исследование Ат, обладающих протеолитической активностью в отношении нейрогенных белков, таких как основной белок миелина (ОБМ), у пациентов с БАР ранее не проводилось.

Цель данного исследования — выявление и биохимическая характеристика протеолитической активности сывороточных IgG с ОБМ-гидролизующей активностью у пациентов с биполярным аффективным расстройством.

Иммуноглобулины G выделены методом аффинной хроматографией на колонках с ProteinG-Sepharose из крови 30 пациентов с БАР (МКБ-10: F31). Группу контроля составили 20 психически и соматически здоровых лиц. Протеолитическую активность и ее ингибирование оценивали по степени гидролиза ОБМ методом электрофореза в 12,5 % ПААГ и выражали в единицах удельной активности мгОБМ/мгIgG/ч.

В результате исследования показано, что гомогенные препараты IgG, выделенные из сыворотки крови пациентов с БАР, гидролизуют нативный ОБМ, при этом уровень удельной активности у пациентов с БАР составил $0,28 \pm 0,19$, что достоверно превышало ($p = 0,035$) уровень активности IgG здоровых лиц $0,16 \pm 0,18$. На основании проверки строгих критериев (гомогенность, гель-фильтрация в условиях рН-шока) показано, что протеолитическая активность является собственным свойством Ат, а не возможных совыделяемых протеаз. Анализ субстратной специфичности выявил отсутствие специфического гидролиза ЧСА, БСА и коллагена. Ингибиторный анализ протеолиза ОБМ показал максимальное ингибирование (50–100 %) при использовании PMSF и йодацетамида, что характерно для протеаз серинового типа и цистеиновых протеаз.

В данной работе впервые приведены доказательства наличия протеолитической активности у сывороточных IgG пациентов с БАР. Однако выявленный феномен требует дальнейшей оценки иммунологических нарушений у пациентов с БАР для определения его патогенетического значения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 21-75-00071).

Научный руководитель — канд. мед. наук Д. А. Камаева

УДК 577.113.4

**Конъюгаты олигонуклеотидов
с низкомолекулярными транспортными лигандами,
содержащие стимулчувствительную связь**

Н. О. Кропачева

Новосибирский государственный университет
Институт химической биологии
и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск

Синтетические олигонуклеотиды и их конъюгаты широко используются в настоящее время в различных областях молекулярной биологии, нанобиотехнологии и медицины как инструменты для фундаментальных и прикладных исследований, а также как перспективные средства диагностики и терапии вирусных, онкологических, генетических и других заболеваний человека и животных.

Основной задачей для терапевтического применения олигонуклеотидов является улучшение их проникновения в клетки. Одним из перспективных подходов к преодолению этой проблемы является введение доставляющих группировок в состав олигонуклеотидов. Конъюгирование олигонуклеотидов с транспортерами посредством биодеградируемых связей позволяет улучшить их фармакокинетические свойства и повысить эффективность их биологического действия.

Цель работы — разработка твердофазного подхода к введению функциональных группировок в олигонуклеотиды различной природы через биодеградируемый линкер, содержащий фосфамидную связь, и исследование стабильности этой биолабильной связи в составе конъюгатов при различных значениях рН.

На последней стадии автоматического фосфитамидного синтеза в олигонуклеотид вводили 5'-фосфат. Полученный полимерсвязанный защищенный 5'-фосфатмодифицированный олигонуклеотид использовали для реакции с прекурсорами — транспортными лигандами, содержащими первичную аминогруппу. С использованием предложенного подхода получена серия конъюгатов олигонуклеотидов и исследована их стабильность при различных рН. Предложенный вариант позволяет достичь оптимального растворения компонентов реакции, а также легко удалять избытки реагентов.

Разработанный метод можно рассматривать в качестве универсального подхода к функционализации различных типов синтетических терапевтических нуклеиновых кислот.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-НЦНИ № 20-54-15005.

Научный руководитель — канд. хим. наук М. И. Мещанинова

**Повышение эффективности трансляции мРНК,
кодирующих GFP и антигены вируса гриппа**В. Р. Литвинова^{1,2}, С. В. Шарабрин²¹ Новосибирский государственный университет² ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора, р. п. Кольцово

Вакцины на основе мРНК являются активно развивающейся, перспективной платформой для разработки средств иммунопрофилактики вирусных инфекций. Одной из задач, стоящей перед разработчиками мРНК-вакцин, является повышение эффективности их трансляции в клетке с помощью выбора наиболее оптимальных 5'- и 3'-нетранслируемых областей (НТО). В качестве модельных антигенов для получения мРНК-вакцин мы выбрали белок GFP (в качестве контроля — маркера свечения) и антигены вируса гриппа А.

Цель работы — повышение эффективности трансляции мРНК, кодирующих GFP и антигены вируса гриппа, с помощью оптимизации нетранслируемых областей и включения химически модифицированных нуклеотидов.

На первом этапе работы были получены плазмидные ДНК-матрицы (кассеты) для синтеза мРНК, которые содержали оптимизированные 5'- и 3'-НТО. В составе векторных плазмид были клонированы последовательности ДНК, кодирующие ген белка GFP или гены антигенов вируса гриппа А (H1N1 и H3N2) (фрагмент белка гемагглютинаина, HA и белка ионных каналов, M2). Синтез мРНК проводили с соответствующих плазмидных матриц с помощью полимеразы фага T7 и с использованием смеси рибонуклеотидов с уридином или с метилпсевдоуридином. Кэпирование и полиаденилирование РНК осуществляли с использованием коммерческих ферментов. Для исследования эффективности трансляции мРНК, кодирующих GFP, проводили трансфекцию клеток НЕК293FT полученными мРНК и анализировали интенсивность свечения белка GFP в клетках с помощью УФ-микроскопа. Показано, что наиболее интенсивное свечение GFP регистрировали в случае мРНК, полученных на основе кассет № 1 и 3, а также при использовании в ходе синтеза смеси нуклеотидов с метилпсевдоуридином.

Далее кассеты № 1 и 3 были использованы для получения препаративных количеств мРНК, кодирующих антигены вируса гриппа, для оценки их иммуногенности на модели лабораторных животных.

Исследование было выполнено в рамках государственного задания ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора.

Научный руководитель — канд. биол. наук А. П. Рудометов

УДК 577.113.4

Разработка подхода к получению амидофосфатных олигодезоксирибонуклеотидов

Е. А. Малова, М. А. Баженов

Новосибирский государственный университет
Институт химической биологии
и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск

Электронейтральные олигонуклеотиды (ОН) являются важными объектами и инструментами для фундаментальных исследований и практических применений. Получение таких ОН — нетривиальная задача, тем более в рамках стандартного автоматического твердофазного синтеза ОН. Поиск и воспроизводимый синтез новых незаряженных ОН продолжается постоянно.

Цель работы — создание подхода для введения NH_2 -группы по межнуклеозидному атому фосфора с помощью автоматического амидофосфитного метода синтеза олигонуклеотидов по реакции Штаудингера с использованием флуоренилметилоксикарбонилиазида (FmocN_3). Выявлено, что промежуточный ОН-продукт, содержащий Fmoc -группу, деградирует в ходе стандартного автоматического твердофазного синтеза олигонуклеотидов. Поэтому разработан индивидуальный протокол введения NH_2 -модификации, при котором на каждой стадии проводили альтернативное окисление, удаляя Fmoc -группы смесью 2 % диазабициклоундецена и 5 % N,O -бис(триметилсилил)ацетамида в ацетонитриле.

Синтезированы 8-звенные ОН, содержащие одну или две P-NH_2 -модификации. Полученные ОН обладали пониженными полианионными свойствами (были частично электронейтральными). Методом термической денатурации показано, что наличие одной амидофосфатной модификации в составе олигонуклеотида снижает температуру плавления его комплекса с ДНК-матрицей на 1,5 °С. Данный результат подтверждает ранее опубликованные данные для амидофосфатных ОН, полученных H -фосфонатным методом синтеза [1].

Таким образом, подобраны оптимальные условия для осуществления автоматического твердофазного синтеза ОН с одной и двумя NH_2 -модификациями по межнуклеозидному атому фосфора.

Исследование поддержано в рамках государственного задания ИХБФМ СО РАН № 121031300042-1.

1. Peyrottes S., Vasseur J.-J., Imbach J.-L., Rayner B. Oligodeoxynucleoside Phosphoramidates (P-NH_2): Synthesis and Thermal Stability of Duplexes with DNA and RNA Targets // *Nucleic Acids Res.* 1996. Vol. 24, № 10. P. 1841–1848.

Научный руководитель — канд. хим. наук И. А. Пышная

УДК 577.113.6

Контрастные препараты для магнитно-резонансной томографии на основе сывороточного альбумина и стерически затрудненных нитроксидов

Д. Е. Митин, К. Д. Петров

Институт химической биологии
и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Магнитно-резонансная томография (МРТ) является одним из наиболее используемых неинвазивных методов диагностики в медицине. Для улучшения качества изображения МРТ применяют контрастные агенты на основе комплексов гадолиния. К недостаткам этих веществ относят высокую цену и ряд побочных эффектов. Актуальным является разработка для МРТ новых типов контрастных веществ, не содержащих ионы тяжелых металлов.

Цель работы — разработка контрастных препаратов для визуализации злокачественных опухолей с использованием конъюгата сывороточного альбумина человека и нитроксидов методом ^1H МРТ.

Для получения контрастных препаратов были синтезированы 4 сайт-специфических нитроксид-содержащих ацилирующих агента на основе природного модификатора тиолактона гомоцистеина и классического малеимида. Степень модификации белка определяли методами спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Показано, что к альбумину в ходе реакции присоединяется 20–30 остатков нитроксильных радикалов. При присоединении к белку стабильность нитроксильных радикалов существенно возрастает.

С помощью метода кругового дихроизма удалось установить, что количество α -спиралей уменьшилось в 4–6 %, а количество β -листов практически не изменилось. Это говорит о том, что спирали переходят в нерегулярные структуры и структура альбумина меняется не существенно. Отсутствие образования олигомеров показано с помощью метода гелелектрофореза SDS-PAGE. Биосовместимость конструкции продемонстрирована с помощью МТТ-теста. Показано, что цитотоксичность находится на уровне нативного белка.

Значения релаксивностей (один из важных показателей чувствительности препаратов для МРТ) r_1 и r_2 конъюгатов альбумина значительно выше по сравнению с контрастным веществом Гадовист®. Таким образом, конъюгат альбумина можно использовать как для T_1 -, так и для T_2 -взвешенных изображений МРТ. Для демонстрации свойств контрастных агентов были проведены эксперименты по регистрации фантомных изображений МРТ *in vitro*.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 21-74-00120).

Научный руководитель — канд. хим. наук А. С. Чубаров

УДК 578.233.33+578.233.36

**Исследование противовирусной активности
производных терпеноидов в отношении поверхностных белков
филовирусов и коронавируса**

Е. Д. Мордвинова

ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора, р. п. Кольцово
Новосибирский государственный университет

Задача по поиску ингибиторов для вирусов носит первостепенный характер. Особенно актуальна эта проблема в отношении филовирусов и коронавирусов, так как для них не найдено эффективного агента. Ингибирование проникновения вируса в клетку-хозяина является привлекательной противовирусной стратегией. Но работа с живыми вирусами несет много трудностей (специальные лаборатории, обучение, персонал), что затрудняет разработку многих противовирусных лекарств. Псевдовирусная система является безопасной альтернативой для тестирования соединений на поверхностный белок вируса.

Цель данной работы — поиск ингибиторов поверхностных белков филовирусов и коронавирусов.

В лаборатории физиологически активных веществ НИОХ СО РАН были синтезированы соединения, производные борнеола, камфоры, адамантана, тритерпенов. Ранее эти соединения показали высокую противовирусную активность в отношении вируса гриппа и ВИЧ. В данной работе протестирована библиотека соединений с использованием псевдовирусных частиц, несущих поверхностные белки вирусов Эбола, Марбург и SARS-CoV-2, определена полуингибирующая концентрация (IC_{50}). Также была определена токсичность соединений (CC_{50}) в отношении клеток HEK293T. Показано, что сложноэфирные производные борнеола ингибируют поверхностный белок и SARS-CoV-2, и филовирусов.

Исследована возможность соединений ингибировать взаимодействие рецептор-связывающего домена поверхностного белка S SARS-CoV-2 (RBD) и ангиотензинпревращающего фермента 2 (ACE2). Для этого проведено конкурентное ИФА. Среди терпеноидов не выявлено ингибитора данного взаимодействия. Для поиска такого ингибитора представлена новая библиотека соединений лабораторией красителей РХТУ. Многие соединения показали частичное блокирование взаимодействия RBD-ACE2.

Научный руководитель — канд. биол. наук Д. Н. Щербаков

**Исследование нековалентных взаимодействий
человеческого сывороточного альбумина
с биологически активными соединениями
методом изотермической титрационной калориметрии**

А. Ю. Седельникова, И. А. Бауэр

Новосибирский государственный университет
Институт химической биологии
и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск

Транспортный белок — сывороточный альбумин человека (ЧСА) — перспективный кандидат для создания систем доставки лекарственных средств. ЧСА биосовместим, нетоксичен, стабилен и способен к нековалентному связыванию различных биомолекул.

Цель данной работы — изучение нековалентных взаимодействий ЧСА с биологически активными соединениями методом изотермической титрационной калориметрии (ИТС). ИТС — современный метод, позволяющий за один эксперимент создать полный термодинамический профиль молекулярного взаимодействия.

В качестве терапевтического агента был выбран доксорубин — эффективное химиотерапевтическое средство для лечения рака. Недостатками данного препарата являются его токсичность и быстрое время выведения из организма. Введение его в комплексе с альбумином позволяет снизить токсичность и поддерживать его концентрацию в крови на протяжении длительного периода.

Для избирательного воздействия на опухолевые клетки можно вводить в состав транспортного комплекса нацеливающие лиганды. Фолиевая кислота применяется в качестве нацеливающего на раковые клетки агента благодаря присутствию в опухолевых клетках сверхэкспрессированных фолатных рецепторов. Также возможно использование модельных последовательностей олигонуклеотидов: как нативных, так и модифицированных.

В ходе работы проведены серии экспериментов для установления термодинамических параметров связывания человеческого сывороточного альбумина с доксорубином, фолиевой кислотой и олигонуклеотидами методом ИТС. Определено влияние физико-химических свойств исследуемых соединений на эффективность определения термодинамических параметров данным методом. Характеризацию физико-химических свойств проводили методами кругового дихроизма и динамического светорассеивания. Исследовано влияние буферных условий на свойства доксорубина.

По результатам проведенных исследований методом изотермической титрационной калориметрии можно выделить бесспорные достоинства данного метода, а также сформулировать некоторые ограничения. Достоинством ИТС является возможность определить все параметры связывания за один эксперимент. Данный метод не требует моди-

фикации связываемых молекул и измеряет параметры связывания в нативной форме. Главными ограничениями являются необходимость наличия большой константы связывания для исследуемого взаимодействия, а также протекания единственной изучаемой реакции.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 121031300042-1.

Научный руководитель — канд. хим. наук Е. В. Дмитриенко

Изучение роли *N*-гомоцистеинилированного человеческого сывороточного альбумина в развитии конформационных болезней

Д. А. Суворов

Институт химической биологии
и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Конформационные болезни развиваются при переходе белка в неправильную конформацию вследствие спонтанной переорганизации или воздействия внешних факторов, эти болезни включают болезнь Альцгеймера и Паркинсона. Конформационные болезни разделяют на прионные, образование самовоспроизводящихся цитотоксических белковых форм, и амилоидные, образование высокомолекулярных ассоциатов белков, способных сорбировать на себе мономерные белки.

N-гомоцистеинилирование — это процесс взаимодействия тиолактона гомоцистеина (метаболит небелковой аминокислоты гомоцистеина) с боковыми аминогруппами остатков аминокислот в белке. На данный момент достоверно установлена связь повышенного числа *N*-гомоцистеинилированных белков в крови с различными заболеваниями, такими как инсульт, ишемическая болезнь сердца, деменция и болезнь Альцгеймера.

Человеческий сывороточный альбумин (HSA) — один из основных белков в плазме человек. HSA выполняет множество биологических функций: переносит различные биоактивные вещества (жирные кислоты, варфарин и др.), обезвреживает активные формы кислорода, является основным фактором распределения жидкости в организме человека. *N*-гомоцистеинилирование HSA является сайт-специфичной реакцией, основной сайт модификации — Lys525. Модификация белка приводит к ухудшению его связывающих свойств вследствие изменения конформации и образованию высокомолекулярных агрегатов предположительно амилоидной природы. На сегодняшний день не до конца выявлено влияние *N*-гомоцистеинилирования на конформацию белка и его способность образовывать амилоидоподобные структуры.

Таким образом, цель данного исследования — изучение роли *N*-гомоцистеинилирования HSA на изменение его конформации и олигомеризации.

Получены биологически важные конъюгаты HSA с одной и двумя модификациями. Изучение изменения конформации и олигомеризации модифицированного белка проводилось с помощью нескольких физико-химических методов: динамического светорассеяния, кругового дихроизма и изменения флюоресценции. Также исследование изменения конформации HSA было проведено с помощью методов молекулярной динамики.

Работа поддержана государственным заданием ИХБФМ СО РАН № 0245-2021-010.

Научный руководитель — канд. хим. наук А. С. Чубаров

КАТАЛИЗ

УДК 544.478

Stability of inorganic-organic photocatalysts based on layered perovskite-like titanate $H_2La_2Ti_3O_{10}$ in the reactions of hydrogen production

S. A. Kurnosenko, V. V. Voytovich

Saint Petersburg State University

In light of the depletion of fossil fuels and the tightening of international environmental legislation, creation of new efficient photocatalysts for hydrogen production from aqueous bioalcohols proves to be one of the topical areas of chemistry.

The present research focuses on the stability of *n*-alkylamine and *n*-alkoxy derivatives of the layered perovskite-like titanate $H_2La_2Ti_3O_{10}$ as promising photocatalysts for hydrogen generation. These hybrid inorganic-organic compounds have been found to show superior photocatalytic activity exceeding that of the initial protonated titanate up to 117 times and that of titanium dioxide TiO_2 P25 Degussa — up to 51 times. Moreover, additional platinization of the samples' surface allows achieving apparent quantum efficiency of hydrogen evolution from aqueous methanol of more than 40 % and, having said so, the hydrogen generation rate stably preserves throughout a long measurement time [1]. However, the inorganic-organic derivatives undergo partial decomposition of the interlayer organic modifiers under the operation conditions, which does not lead to the photocatalytic activity reduction. Apparently, the inserted organic modifiers facilitate the penetration of the reactants (methanol and water) into the interlayer space, considered an additional reaction zone [2]. These transport channels, probably, continue functioning even after partial or even complete degradation of the organic modifiers, which explains the stable photocatalytic reaction rate. In addition, the enhanced photocatalytic activity of the inorganic-organic derivatives may be associated with the selective platinum reduction in the interlayer space and other areas of the samples where it does not occur in the absence of organic modifiers.

The study was conducted using the equipment of the Saint Petersburg State University Research Park and financially supported by Russian Scientific Foundation (№ 20-73-00027).

1. Kurnosenko S. A., Voytovich V. V., Silyukov O. I. et al. Photocatalytic Activity of *n*-Alkylamine and *n*-Alkoxy Derivatives of Layered Perovskite-like Titanates $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$) in the Reaction of Hydrogen Production from an Aqueous Solution of Methanol // *Catalysts*. 2021. Vol. 11(11). P. 1279.
2. Cui W., Liu L., Ma S., Liang Y., Zhang Z. CdS-Sensitized $K_2La_2Ti_3O_{10}$ Composite: A New Photocatalyst for Hydrogen Evolution Under Visible Light Irradiation // *Catal. Today*. 2013. Vol. 207. P. 44–49.

Scientific supervisor — Dr., Prof. I. A. Zvereva

УДК 544.473-039.63, 544.478.13

**Синтез микродисперсных сплавов на основе никеля
для процесса каталитического пиролиза углеводородов C₂-C₄**

С. Д. Афонникова

Новосибирский государственный университет
Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск

В настоящее время одной из важнейших задач для экономики России является переработка легких углеводородов (C₂-C₆), содержащихся в попутном нефтяном газе (ПНГ). Обычно его подвергают сжиганию, что приводит к загрязнению атмосферы и выбросу парниковых газов в местах нефтедобычи, а также к экономическим потерям [1]. В связи с этим переработка ПНГ в ценные материалы представляется актуальной. Один из перспективных способов — это каталитический пиролиз. В ходе этого процесса образуется два основных продукта: водород и углеродные нановолокна (УНВ). УНВ, в силу своих уникальных физико-химических свойств, могут быть использованы в различных областях науки и производства. Например, добавление УНВ в небольших количествах в состав полимерных композиционных материалов приводит к улучшению их физико-механических свойств [2].

Нами был изучен процесс каталитического разложения легких углеводородов на самоорганизующихся металлических катализаторах на основе Ni. В основе подхода лежит явление углеродной эрозии (УЭ), которое заключается в разрушении массивного сплава (металла) при высокой температуре (400–800 °С) под действием углеродсодержащей атмосферы [3].

В докладе будут представлены результаты исследования способа получения массивных сплавов на основе Ni методом механохимического сплавления на планетарной мельнице «Активатор-2S». Будет показано влияние параметров синтеза образцов на их гранулометрический состав и каталитическую активность в процессе переработки углеводородов [4]. Также будут продемонстрированы результаты по масштабированию предлагаемого процесса переработки углеводородов.

Кроме того, будут обсуждены возможные варианты использования УНВ в качестве модифицирующей добавки в полимерные композиционные материалы. Будет рассмотрено влияние добавления УНВ в состав смазочных материалов.

1. ПАО Газпром. Справочник «Газпром в цифрах 2016–2020».
2. Sun L. L., Li B., Zhao Y. et al. Structure-Induced High Dielectric Constant and Low Loss of CNF/PVDF Composites with Heterogeneous CNF Distribution // Nanotechnology. 2010. Vol. 21. P. 305702.
3. Guo X., Vanhaecke E., Vullum P. E. et al. Effects of Metal Dusting Relevant Exposures of Alloy 601 Surfaces on Carbon Formation and Oxide Development // Catal. Today. 2021. Vol. 369. P. 48–61.

4. Мишаков И. В., Афонникова С. Д., Бауман Ю. И. и др. Углеродная эрозия массивного никель-медного сплава как эффективный инструмент синтеза углеродных нановолокон из углеводородов // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63, № 1. С. 110–121.

Научный руководитель — канд. хим. наук, доц. И. В. Мишаков

Исследование взаимосвязи кислотных свойств и каталитической активности фторированных трис(арил)боранов в процессе алкилирования индола фенилацетиленом

А. В. Бочанов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Катализ кислотами Льюиса находит широкое применение в органическом синтезе на протяжении долгого времени. Однако, несмотря на значительное число исследований в данной области химии, все еще стоит вопрос создания гомогенных каталитических систем с управляемой льюисовской кислотностью. Этот интерес вызван возможностью настройки селективности процесса в случае полифункциональных и полиядерных субстратов.

Одним из перспективных семейств веществ, отвечающих данным запросам, являются фторированные трис(арил)бораны — гомогенные катализаторы, молекулы которых несут ароматические заместители, связанные с атомами бора. Настройка кислотности Льюиса, ответственной за каталитическую активность этих веществ, достигается посредством вариации ароматических заместителей.

На данный момент подавляющее большинство исследований каталитической активности фторированных трис(арил)боранов представляет собой изучение одного конкретного вещества. Отсутствие удобного метода получения фторированных трис(арил)боранов затрудняет одновременный анализ нескольких представителей этого семейства, отличающихся строением и, как следствие, льюисовской кислотностью. По этой причине в литературе еще не были описаны закономерности между активностью рассматриваемых катализаторов и их кислотностью.

В рамках данной работы проведено систематическое исследование каталитической активности ряда фторированных трис(арил)боранов, а также выявлена взаимосвязь между активностью катализаторов и их кислотными свойствами. В качестве модельного процесса выбрана реакция алкилирования индола фенилацетиленом, с помощью которой возможно было проследить поведение рассматриваемых катализаторов в реакциях образования бис(индолил)алканов в зависимости от строения и льюисовской кислотности фторированных трис(арил)боранов.

Научный руководитель — М. М. Шмаков

УДК 544.478.02

Разработка методов формирования блочных цеолитных катализаторов с использованием технологии 3D-печати

А. А. Брагина

Новосибирский государственный университет
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Цеолитные катализаторы вызывают большой интерес, так как возможности, заложенные в природе цеолитов, позволяют целенаправленно изменять их характеристики. Цеолиты обладают высокой термической стабильностью, проявляют молекулярно-ситовой эффект, кислотные свойства цеолитов могут изменяться в широком диапазоне. Организация промышленного синтеза цеолитов привела к широкому применению синтетических цеолитов в качестве катализаторов, которые находят свое применение в нефтеперерабатывающей промышленности.

В промышленности чаще всего используются твердые гетерогенные катализаторы, легко отделимые от реакционной среды. Для некоторых процессов более привлекательны наноразмерные цеолиты, однако они трудно отделимы от реакционной среды, но, будучи сформированными, наноцеолиты также могут найти свое широкое применение. Блоки с заданной геометрией демонстрируют большой потенциал для практического применения, так как, в отличие от порошковых катализаторов, монолитные формы позволяют снизить гидравлическое сопротивление, добиться однородности потоков и меньших перепадов давления.

Метод 3D-печати открывает новые возможности для индивидуального проектирования структурированных катализаторов. Аддитивные технологии позволяют подобрать такие условия формирования блочного цеолитного катализатора, чтобы сохранить присущие цеолиту характеристики. Развитие технологий 3D-печати позволяет сделать этот процесс экономически выгодным.

В представленной работе получены цилиндрические блоки (высота 2 см, диаметр 1 см) с содержанием цеолита ZSM-5 от 15 до 100 мас. %. Полученные образцы содержат хорошо окристаллизованную фазу цеолита MFI без примесей аморфной фазы, обладают удельной поверхностью от 250 до 500 м²/г, объемом микропор от 0,03 до 0,15 см³/г и размером кристаллов цеолита от 80 нм до 4 мкм. Для образцов с низким содержанием цеолита в составе в качестве носителя использовались гранулы макропористого оксида алюминия. Для получения цеолитов и наращивания кристаллов цеолитов в макропорах носителя использовались традиционный метод синтеза цеолитов, включающий в себя приготовление прозрачного геля с последующей гидротермальной обработкой и отделением твердой фазы, и методика парофазной кристаллизации цеолита.

Научный руководитель — канд. хим. наук Е. В. Пархомчук

Синтез и исследование никельсодержащих катализаторов для твердофазных водород-генирирующих материалов на основе NaBH_4

В.Э. Булаков

Новосибирский государственный университет
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Аккумуляция электроэнергии в водородном цикле выступает как основной сценарий перехода мировой энергетики к безуглеродным энергоносителям, но остро стоит вопрос компактного хранения водорода. Для долговременного хранения предпочтительно переводить водород в химически связанное состояние, например в виде гидридов, не имеющих конкурентов по его содержанию. При их взаимодействии с водой выход водорода увеличивается в 2 раза и выделяется большое количество тепла. Наиболее низкий тепловой эффект наблюдается при гидролизе боргидрида натрия (NaBH_4), но для достижения полной конверсии требуются катализаторы. Наиболее изучены в гидролизе NaBH_4 кобальтовые катализаторы. Однако из-за востребованности в производстве литий-ионных аккумуляторов стоимость кобальта растет. Альтернативным катализатором гидролиза NaBH_4 выступает никель, цена которого в 3 раз меньше кобальта.

В данной работе проведено сравнение кинетических закономерностей гидролиза NaBH_4 в присутствии кобальтовых и никелевых катализаторов, предварительно полученных из хлоридов в среде боргидрида натрия. Установлено, что, несмотря на более дисперсное состояние, активность никелевого катализатора уступает кобальту, прежде всего из-за меньшей адсорбции боргидрид-аниона на поверхности никелевых частиц, поскольку она занята водородом, образующимся в ходе гидролиза.

Для повышения активности никелевых катализаторов предложена их модификация кобальтом как более активным металлом, в меньшей степени удерживающим водород. Использование этанольного раствора хлорида кобальта для его нанесения на поверхность никелевых частиц обеспечило рост скорости генерации водорода, а предварительное прокалывание никелевого катализатора — легкость извлечения биметаллического катализатора из реакционной среды. Тем не менее термическая обработка привела к снижению удельной поверхности. Увеличить дисперсность исходного никелевого катализатора удалось при добавлении стабилизаторов в раствор, где осуществлялся его синтез. Продемонстрировано, что наиболее активный катализатор получен при закреплении кобальта на ферромагнитных никелевых частицах, образующихся в водно-хлороформной эмульсии с добавкой додецилбензолсульфоната натрия.

Научный руководитель — канд. хим. наук О. В. Нецкина

УДК 544.774.2

**Золь-гель синтез оксидных систем Ni-Mg-O
и исследование их окислительно-восстановительных свойств
и термической стабильности**

Г. Б. Веселов, Т. М. Карнаухов

Новосибирский государственный университет
Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск

В настоящее время одним из активно развивающихся направлений химической технологии является технология химических циклов. Отличительной особенностью данной технологии является использование материала — переносчика кислорода, в роли которого чаще всего выступают оксиды переходных металлов, таких как никель, кобальт и железо. Значительным преимуществом по сравнению с использованием воздуха для окисления является простота выделения образующегося углекислого газа, который может быть легко выделен из продуктов реакции, а также отсутствие образования оксидов азота NO_x .

Так как оксиды металлов склонны к спеканию при высоких температурах, для предотвращения этого процесса используют инертные текстурные промоторы или носители. В данной работе в качестве такой инертной матрицы предложен оксид магния.

Получен ряд двухкомпонентных оксидных систем Ni-Mg-O с использованием золь-гель методики при различных значениях pH процесса гидролиза. Водные растворы азотной кислоты и аммиака добавляли для регулирования значений pH. Образцы ксерогелей, полученные после сушки, проанализировали методом дифференциального термического анализа. Оксидные системы характеризовались набором физико-химических методов (низкотемпературная адсорбция азота, РФА, РЭМ, ЭСДО и ТПВ- H_2). Термическую стабильность образцов исследовали в тестовой реакции окисления CO в режиме форсированного термического старения. Обнаружено, что значение pH на стадии гидролиза метоксида магния значительно влияет на свойства промежуточного гидроксида и конечных оксидных наноматериалов.

Хотя разложение всех Ni-Mg-O образцов происходит в основном в диапазоне 300–400 °С, характер этого разложения различен. Поэтому полученные оксиды Ni-Mg-O обладают различными текстурными характеристиками и термостабильностью. Установлено, что различие в поведении восстановления/окисления связано с различными размерами Ni и их взаимодействием с MgO. Воспроизводимость окислительно-восстановительных свойств всех образцов позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для химических циклов.

Научный руководитель — д-р хим. наук, доц. А. А. Ведягин

Получение наноразмерных алюминатов кальция со стехиометрией майенита аэрогельным методом

Ю.Ю. Герус

Новосибирский государственный университет

Необычные электрофизические и химические свойства майенита ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ или C12A7) были впервые описаны в работах группы Хосоно [1]. В состав майенита входит положительно заряженный каркас состава $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ и изменяемая анионная подрешетка, состав которой можно выразить записью 4X^- . Наибольший интерес представляют материалы, содержащие H^- , O^- , O_2^- и e^- . Возможность стабилизации радикальных форм кислорода на решетке майенита представляет значительный интерес для потенциального использования в качестве катализатора или носителя для процессов окисления.

Аэрогельный метод синтеза высокодисперсных материалов позволяет избежать коллапса пористой структуры геля за счет удаления растворителя в автоклаве в сверхкритических условиях и получать материалы с высокими удельной поверхностью и пористостью [2]. В настоящей работе в качестве прекурсоров для синтеза аэрогелей алюминатов кальция использовались метилат кальция и изопропоксид алюминия. Реакционную смесь подвергали гидролизу варьируемым количеством воды, перемешивали в течение 16 ч и сушили в автоклаве при температуре 270 °С и давлении 80 атм.

В зависимости от использованного на стадии гидролиза количества воды удельная поверхность образцов сразу после сушки в автоклаве варьировалась от 450 до 90 м²/г. Методом РФА установлено, что при использовании пятикратного по сравнению со стехиометрическим количеством избытка воды происходит образование окристаллизованной фазы майенита сразу после сушки в автоклаве. Материалы с высокой удельной поверхностью (до 280 м²/г) получены после прокаливания образцов аэрогелей при 700 °С в потоке воздуха.

Методом ЭПР с использованием спиновых зондов показано наличие на поверхности образцов алюминатов кальция, прокаленных при 500 и 900 °С, существенных концентраций активных радикальных форм кислорода, а также умеренно сильных электроноакцепторных центров, способных ионизировать фенотиазин.

1. Hayashi K., Matsuishi S., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Light-Induced Conversion of an Insulating Refractory Oxide Into a Persistent Electronic Conductor // Nature. 2002. Vol. 419, № 6906. P. 462–465.
2. Pierre A. C., Pajonk G. M. Chemistry of aerogels and their applications // Chem. Rev. 2002. Vol. 102, № 11. P. 4243–4265.

Научный руководитель — канд. хим. наук А. Ф. Бедило

УДК 541.6

Исследование кинетических закономерностей получения водорода под действием излучения УФ-диапазона в присутствии фотокатализаторов на основе диоксида титана

А. С. Кузнецова

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный технический университет

Исчерпание природных видов топлива, таких как нефть, газ и уголь, которые доминируют в энергетике многих стран, привлекает внимание исследователей к развитию технологий, связанных с альтернативными и преимущественно возобновляемыми источниками энергии. Важным направлением современного фотокатализа является получение водорода из различных соединений под действием солнечного света [1].

Множество катализаторов фотохимических процессов основаны на диоксиде титана (TiO_2) по причине его стабильности по отношению к световому излучению, дешевизны, доступности и низкой токсичности. Однако чистый TiO_2 обладает существенным недостатком: ширина его запрещенной зоны составляет 3,2 эВ, что соответствует ультрафиолетовому диапазону и затрудняет использование в солнечной энергетике. Поэтому для эффективного использования необходима модификация TiO_2 . Одними из перспективных сокатализаторов являются соединения меди.

В данной работе использовались следующие образцы: 1 % Cu/TiO_2 — фотокатализатор на основе TiO_2 Evonik Degussa с нанесенной платиной (1 масс. %), полученный методом мягкого химического восстановления 0,1 М нитрата меди (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 0,1 М боргидридом натрия NaBH_4 (двукратный избыток).

В рамках изучения данной работы получены кинетические зависимости фотокаталитического выделения водорода под действием излучения с длиной волны 380 нм (УФ-диапазон) при различных концентрациях этанола на фотокатализаторе 1 % Cu/TiO_2 ; получена зависимость количества водорода от времени для различных концентраций спирта; кинетика описана моделью Ленгмюра — Хиншельвуда для мономолекулярной реакции, лимитирующей стадией которого является взаимодействие адсорбированного спирта с электроном или дыркой; аппроксимированы экспериментальные данные предложенной моделью и определены ее параметры.

1. Козлова Е. А., Пармон В. Н. Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов // Успехи химии. 2017. Т. 86, № 9. С. 870–906.

Научный руководитель — д-р хим. наук, вед. науч. сотр. Е. А. Козлова

Исследование закономерностей активации пероксида водорода и реакций селективного жидкофазного окисления в присутствии цирконий-замещенного гетерополивольфрамата структуры Кеггина

С. М. Мариковская

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Водный пероксид водорода — удобный в использовании и доступный окислитель, образующий в качестве единственного побочного продукта воду и таким образом удовлетворяющий принципам зеленой химии. Однако для эффективного использования H_2O_2 в качестве окислителя требуется каталитическая активация. Большой интерес в качестве катализаторов окисления привлекают анионные металл-кислородные кластеры — полиоксометаллаты (ПОМ).

В данной работе изучен потенциал цирконий-замещенного гетерополивольфрамата структуры Кеггина $(\text{Vu}_4\text{N})_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (Zr_2 -ПОМ) в качестве катализатора процессов селективного окисления. Показано, что Zr_2 -ПОМ проявляет высокую активность и селективность в реакциях окисления органических сульфидов, спиртов и алкенов: в окислении циклических алкенов (циклооктен и *транс*-кариофиллен) селективность образования соответствующих эпоксидов составила 75–95 %, а циклогексанол превращается в циклогексенон с 97 % селективностью. Преимущественное образование эпоксида, диола и 2-кетола в окислении тестового субстрата, циклогексена, указывает на преобладание гетеролитического механизма активации H_2O_2 в присутствии Zr_2 -ПОМ.

Изучены кинетические закономерности окисления алкенов пероксидом водорода и непродуктивного разложения H_2O_2 в присутствии Zr_2 -ПОМ. Показано, что лимитирующей стадией является гидролиз Zr_2 -ПОМ с образованием мономерных частиц. Найденная эффективная энергия активации разложения H_2O_2 оказалась меньше энергии активации окисления циклооктена, что позволяет увеличивать селективность эпоксидирования алкенов, понижая температуру реакции. Установлено, что добавление источника H^+ к реакционной смеси ускоряет разложение H_2O_2 , а добавки OH^- , наоборот, замедляют процесс. На реакцию окисления циклогексена добавки влияют противоположным образом: при добавлении OH^- к реакционной смеси максимально достигаемая конверсия циклогексена и эффективность использования H_2O_2 возрастают с 39 и 47 % до 46 и 59 % соответственно, а при добавлении кислоты эти показатели уменьшаются (конверсия 21 %, а эффективность H_2O_2 38 %).

Научный руководитель — канд. хим. наук Н. В. Максимчук

УДК 544.473

**Слоистые двойные оксиды AgFeO_2 и AgMnO_2 :
синтез, физико-химические и каталитические свойства**

В.М. Метальникова

Новосибирский государственный университет

Перспективными объектами в области окислительного катализа являются двойные оксиды со слоистой структурой типа делафоссит или креднерит. Такая структура характеризуется наличием дефектов, определяющих значительную активность двойных оксидов в процессах каталитического окисления.

Общепринятыми подходами к получению двойных оксидов являются методы соосаждения, гидротермального синтеза и высокотемпературного твердофазного спекания. Только первые два метода приемлемы для приготовления катализаторов, так как обеспечивают необходимые текстурные и структурные характеристики.

В работе исследуется влияние природы металлов двойных оксидов AgMO_2 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$), полученных соосаждением или гидротермальным синтезом, состава катализаторов и состояния элементов на их поверхности на каталитические свойства в реакции окисления CO . Структурные особенности и фазовый состав определяли с помощью метода рентгенографии. Состав и состояние поверхности изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Каталитические измерения проводили с помощью метода температурно-программируемой реакции.

Установлено, что снижение температуры синтеза оксида AgFeO_2 приводит к увеличению дисперсности частиц делафоссита и сопровождается ростом каталитической активности в реакции окисления CO . Установлена способность AgFeO_2 к окислению CO при комнатной температуре. Показано, что на поверхности AgFeO_2 серебро и железо находятся в состояниях $1+$ и $3+$ соответственно.

В случае оксида AgMnO_2 показано, что уменьшение количества окислителя ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), используемого в синтезе, приводит к аморфизации целевого продукта, тогда как последующая прокалка при 450°C обеспечивает кристаллизацию чистой фазы креднерита. На поверхности образцов AgMnO_2 серебро и марганец находятся в состояниях $1+$ и $3+$ соответственно. Определены каталитические свойства для серии образцов Ag_xMnO_2 с различным содержанием серебра ($x = 1,0-0,7$).

В результате работы получены двойные оксиды AgMnO_2 и AgFeO_2 со структурами креднерита и делафоссита соответственно. Для обеих систем подобраны условия синтеза и состав, позволяющие приготовить катализаторы с активностью в реакции окисления CO при комнатной температуре.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 21-73-00183).

Научный руководитель — канд. хим. наук Д. А. Свинцицкий

**Исследование влияния пластифицирующего агента
на реологические свойства формовочных масс псевдобемита,
пригодных для приготовления алюмооксидных носителей
для катализаторов гидроочистки**

П. П. Мухачева

Новосибирский государственный университет

Наиболее распространенным методом приготовления гранулированного алюмооксидного носителя для $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки является формование пластичной пасты псевдобемита (ПБ) пластифицирующим агентом (ПА) методом экструзии с последующей термообработкой полученных экструдатов. В процессе его приготовления необходимо получить экструдаты требуемой геометрической формы, с высокой прочностью и предпочтительной для катализаторов гидроочистки пористой структурой. Текстурные и кислотные характеристики алюмооксидных носителей зависят от реологических свойств формовочных масс, которые можно контролировать варьированием ПА на стадии формования.

В работе в качестве ПА использовали уксусную (А1-УК), винную (А1-ВК), яблочную (А1-ЯК) и щавелевую (А1-ЩК) кислоты и гидрокарбонат аммония (А1-ГА) для получения формовочных масс ПБ. Определена пластическая прочность образцов формовочных масс с помощью конического пластометра. Исследование показало, что наибольшее значение пластической прочности (249 кПа) наблюдалось для А1-ВК, что является следствием образования более прочных связей между частицами ПБ. Эти результаты подтверждены исследованием структурно-механических свойств формовочных масс на пластометре с параллельно смещающейся пластиной, согласно которым образец А1-ВК характеризовался наибольшим значением пластической вязкости, т. е. малenькой скоростью развития пластических деформаций. Наименьшее значение пластичности и наибольшее значение периода релаксации массы получено для образца А1-УК, что говорит о его малой подвижности. Наибольшая доля пластических деформаций получена для образца А1-ЩК, это указывает на то, что данный образец будет легче подвергаться экструзии.

Полученные формовочные массы использовали для приготовления алюмооксидных носителей и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки. В работе проведены исследования влияния ПА на текстурно-прочностные характеристики носителей и катализаторов и установлены корреляции между структурно-механическим типом формовочных масс и активностью $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в целевых реакциях гидроочистки.

Научный руководитель — канд. хим. наук К. А. Надеина

УДК 544.473-039.63

Синтез функционализированных углеродных нановолокон на самоорганизующихся Ni- и Co-катализаторах из хлорзамещенных углеводородов

А. Р. Потылицына

Новосибирский государственный университет

В настоящий момент углеродные нановолокна (УНВ) — это один из самых перспективных материалов, применение которому можно найти почти в любом производственном процессе. Благодаря высокой прочности, большой удельной поверхности, инертности, хорошей электро- и теплопроводности они могут использоваться в качестве носителей катализаторов, сорбентов токсичных отходов, изделий для электроники, агентов для доставки лекарств, а также модифицирующих компонентов в составе разнообразных композитных материалов [1].

Одним из наиболее многообещающих методов получения УНВ является каталитическое разложение хлорорганических соединений на самоорганизующихся сплавных катализаторах [2]. Предлагаемый подход, в основе которого лежит процесс углеродной эрозии (УЭ), позволяет перерабатывать хлорзамещенные углеводороды с получением ценного углеродного материала. УЭ металлических изделий — это процесс разрушения металла или сплава при высокой температуре (400–800 °С) в углеродсодержащей среде с образованием дисперсных металлических частиц, которые выступают в роли центров роста углеродных нановолокон. Важно отметить, что использование хлорированных углеводородов в качестве источника углерода позволяет также решить острую экологическую проблему — утилизацию высокотоксичных отходов.

Для каталитического синтеза УНВ часто применяют катализаторы на основе никеля или кобальта, которые также могут содержать промотирующие добавки (Pt, Mo, W, Cu) в малых концентрациях [3–5]. Природа субстрата и его элементный состав во многом влияют на свойства и структуру получаемого продукта. Так, использование хлорзамещенных углеводородов приводит к получению УНВ с сегментированным строением и высокой удельной поверхностью (до 400 м²/г). Данный подход также позволяет вводить различные гетероатомы (N, B, Cl) в структуру УНВ, изменяя реакционную способность поверхности материала.

В работе синтезирована серия функционализированных углеродных нановолокон с использованием самоорганизующихся Ni-M и Co-M катализаторов. Синтез осуществлялся методом каталитического химического осаждения углерода хлорзамещенных соединений (C₂HCl₃ и C₂H₄Cl₂). В докладе будут представлены данные по исследованию кинетических закономерностей роста углеродного материала в зависимости от состава реакционной смеси и каталитической системы. Будут обсуждены результаты физико-химических методов анализа полученных образцов (КР-спектроскопия, РФЭС, ПЭМ, СЭМ, низкотемпературная адсорбция азота и др.). Также будет обсуждено влия-

ние хлора в составе разлагаемого субстрата на свойства синтезированных УНВ и перспективы практического применения данных материалов.

1. Yadav D., Amini F., Ehrmann A. Recent Advances in Carbon Nanofibers and Their Applications — A review // *Eur. Polym. J.* 2020. Vol. 138. P. 109963.
2. Чесноков В. В., Буянов Р. А., Пахомов Н. А. Патент России. № 2093228. 1997.
3. Мишаков И. В., Бауман Ю. И., Потылицына А. Р. и др. Каталитические свойства массивных сплавов $(1 - x)ni-xw$ в разложении 1,2-дихлорэтана с получением углеродных наноматериалов // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63, № 1. С. 86–98.
4. Мишаков И. В., Афонникова С. Д., Бауман Ю. И. и др. Углеродная эрозия массивного никель-медного сплава как эффективный инструмент синтеза углеродных нановолокон из углеводородов // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63, № 1. С. 110–121.
5. Popov A. A., Shubin Y. V., Bauman Y. I. et al. Preparation of porous Co-Pt alloys for catalytic synthesis of carbon nanofibers // *Nanotechnology.* 2020. Vol. 31, № 49. P. 495604:1-11.

Научный руководитель — канд. хим. наук Ю. И. Бауман

УДК 541.6

**Изучение фотокаталитического получения кислорода
под действием видимого света
в присутствии фотокатализаторов на основе g-C₃N₄**

Н. Д. Сидоренко

Новосибирский государственный университет
Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Уникальные свойства водорода позволяют считать его универсальным и наиболее экологически чистым источником энергии. С этой точки зрения разработка технологий для эффективного получения водорода является актуальной проблемой. В настоящее время предложено большое количество фотокаталитических систем для получения водорода из водных растворов органических и неорганических веществ, однако реакция фотокаталитического образования кислорода за счет четырехэлектронного окисления воды изучается значительно реже, но именно она является лимитирующей стадией полного фотокаталитического разложения воды, что и обуславливает проблематику и актуальность данной работы.

Цель данной работы — разработка новой системы на основе графитоподобного нитрида углерода, допированного иридием, Ir/g-C₃N₄, для разложения воды при воздействии видимого света. Для достижения данной цели были поставлены несколько задач, в частности получение кинетических зависимостей фотокаталитического образования кислорода от массовой доли иридия и способа его нанесения. Исследованы образцы, полученные пропиткой g-C₃N₄ растворимыми комплексами металла с последующей обработкой водородом или воздухом при 400 °С.

По результатам работы показано, что обе серии образцов Ir/g-C₃N₄ являются активными в окислении воды при низких содержаниях благородного металла, максимальная активность достигнута при содержании иридия 0,25–0,5 масс. %.

Научный руководитель — д-р хим. наук Е. А. Козлова

УДК 544.4

**Синтез кобальтовых катализаторов методом
гальванического замещения и исследование их активности
в процессе гидролиза борогидрида натрия**

А. А. Скобелкина

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный технический университет

Широкое распространение портативной техники стимулирует развитие малоразмерных источников энергии, основанных на топливных элементах. Для их функционирования необходимо создание систем компактного хранения и генерации водорода. Одним из перспективных водород-генерирующих материалов является борогидрид натрия (NaBH_4), который содержит 10,8 мас. % H_2 [1]. Его каталитический гидролиз обеспечивает контролируемое безопасное выделение H_2 в широком диапазоне температур ($-40 \dots +60$ °С).

Среди катализаторов гидролиза NaBH_4 наибольшее внимание уделяется кобальту [1], сочетающему высокую активность с приемлемой ценой. Данная работа посвящена синтезу кобальтовых катализаторов гидролиза NaBH_4 методом гальванического замещения на частицах алюминия. Данный метод широко применяется для синтеза металлических систем различных форм и размеров, однако его потенциал для синтеза катализаторов гидролиза NaBH_4 практически не изучен. Проведенное исследование позволило оптимизировать условия получения наиболее активных каталитических композиций. Показано, что использование в качестве исходного соединения кобальта $\text{Co}(\text{acac})_3$ в сравнении с CoCl_2 и CoSO_4 является наиболее перспективным, а применение ультразвуковой обработки позволяет значительно сократить время синтеза. Согласно данным РФА и СЭМ, в ходе гальванического замещения алюминия марки АСД-0 со средним размером ~ 80 мкм формируются частицы со средним размером ~ 45 мкм, которые состоят из алюминиевого ядра, покрытого шероховатой оболочкой металлического кобальта (г.п.у.) толщиной ~ 3 мкм. Они обладают магнитными свойствами, что обеспечивает их легкое отделение из реакционной среды с помощью магнита и позволяет проводить гидролиз NaBH_4 под действием внешнего магнитного поля без использования магнитного мешальника. Установлено, что при выщелачивании алюминия формируются полые частицы металлического кобальта, это способствует увеличению каталитической активности.

1. Simagina V. I., Ozerova A. M., Komova O. V., Netskina O. V. Recent Advances in Applications of Co-B Catalysts in NaBH_4 -based Portable Hydrogen Generators // Catalysts. 2021. Vol. 11. P. 1-31.

Научный руководитель — канд. хим. наук А. М. Озерова

УДК 544.478; 546.98

Новые палладиевые катализаторы аэробного окисления спиртов

А. В. Тюкалов, А. Р. Газизянова

Удмуртский государственный университет, Ижевск

Органический синтез в соответствии с принципами зеленой химии отдает предпочтение безотходным каталитическим процессам с использованием безопасных растворителей (H_2O), реагентов-окислителей (O_2 , H_2O_2) и восстановителей (H_2). Так, альтернативой химическим методам окисления спиртов до соответствующих альдегидов служит аэробный процесс с участием в качестве катализаторов благородных (Au, Pt, Pd, Rh) и переходных (Cu, Ni, Co) металлов или их соединений.

Цель настоящей работы — получение новых гетерогенных палладиевых катализаторов окисления спиртов, нанесенных на бемит ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) и бемит, поверхностно модифицированный комплексообразующим лигандом — нитрилтри(метиленфосфоной) кислотой (НТФ-бемит). Катализаторы были получены методом пропитки носителя водным раствором PdCl_2 с последующим восстановлением $\text{Pd}(\text{II}) \rightarrow \text{Pd}(\text{0})$ с использованием формиата натрия. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, СЭМ, ПЭМ, РФЭС, БЭТ, ИК-спектроскопии. В качестве модельной реакции для оценки каталитической активности выбрана реакция окисления бензилового спирта до бензальдегида в водном растворе (4 об. % спирта) с использованием кислорода воздуха. Контроль за ходом окисления осуществлялся путем измерения ИК-спектров хлороформного экстракта реакционной смеси на основании интенсивностей полос поглощения спирта ($3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{O-H}}$)) и альдегида (1700 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)). Установлен следующий ряд активности катализаторов: $\text{Pd}(\text{II}) > \text{Pd}(\text{0})/\text{НТФ-}\gamma\text{-AlOOH} > \text{Pd}(\text{0})/\gamma\text{-AlOOH} > \text{Pd}(\text{II})/\gamma\text{-AlOOH} \gg \text{Pd}(\text{II})/\text{НТФ-}\gamma\text{-AlOOH}$. Несмотря на наибольшую активность гомогенного катализатора — раствора $\text{Pd}(\text{II})$, его недостатком является сложность регенерации и повторного использования. Для проявления каталитической активности гетерогенными катализаторами необходима металлическая форма палладия, присутствующая в катализаторе изначально или получающаяся в ходе каталитической реакции. Наилучшим носителем палладиевого катализатора является НТФ-бемит, вероятно, вследствие более равномерного и прочного закрепления металлокатализатора на поверхности. Таким образом, подложка на основе (гидр)оксидов алюминия, химически модифицированных фосфоновыми комплексонами, позволяет получать эффективные палладиевые катализаторы аэробного окисления спиртов.

Научный руководитель — канд. хим. наук, доц. Т. Н. Кропачева

**Низкотемпературная паровая конверсия C_{2+} -алканов,
входящих в состав попутного нефтяного газа,
на Rh-содержащих катализаторах**

А. С. Урлуков

Новосибирский государственный университет
Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Одним из способов эффективной утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ) является его использование в качестве топлива для нужд месторождения. Однако исходный ПНГ содержит достаточно большое количество C_{3+} -углеводородов, имеет непостоянство состава и низкое значение метанового индекса, поэтому необходимо проводить каталитический паровой предреформинг ПНГ для обогащения его метаном и уменьшения объемной доли «жирных углеводородов». Это позволит улучшить топливные характеристики ПНГ для дальнейшего его использования в качестве топлива [1].

Методом сорбционно-гидролитического осаждения была приготовлена серия родиевых катализаторов на различных коммерческих носителях: $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, $Y_{0,05}La_{0,05}Ce_{0,4}Zr_{0,5}O_2$, $\gamma-Al_2O_3$ и TiO_2 (рутил). Их свойства исследованы в паровой конверсии модельных смесей ПНГ при температурах 200–400 °С. Катализаторы были активны и стабильны и обеспечивали полную конверсию C_{2+} -углеводородов при 300–350 °С.

Стоит отметить, что при конверсии пропана и бутана на исследуемых катализаторах при температуре ниже 300 °С наблюдается рост концентрации этана в реакционной смеси. Этан обладает большей теплотворной способностью по сравнению с метаном и может компенсировать отрицательный эффект образующегося углекислого газа на топливные характеристики получаемых газов. При низких температурах ($T < 300$ °С) этан образуется вследствие протекания параллельной реакции гидрогенолиза C_{2+} -углеводородов. Это уникальное свойство Rh-катализаторов позволяет варьировать термодинамические свойства (теплота сгорания, число Воббе, метановый индекс) получаемых топливных смесей за счет разного количества образующегося этана при выборе определенной температуры и катализатора.

1. Uskov S., Potemkin D., Shigarova A., Snytnikov P., Kirillov V., Sobyenin V. Low-Temperature Steam Conversion of Flare Gases for Various Applications // Chem. Eng. J. 2019. № 368. P. 533–540.

Научный руководитель — канд. хим. наук Д. И. Потемкин

УДК 54.01

Синтез и исследование металлокерамических нанокompозитных материалов на основе сплавов ванадия и ниобатов и скандатов лантана для мембран с селективной водородной проницаемостью

С. Н. Харина

Новосибирский государственный университет

Цель настоящего исследования — поиск новых материалов для мембран с селективной водородной проницаемостью, отвечающих высоким показателям термической, механической прочности, химической устойчивости в восстановительной среде, а также к водородному охрупчиванию. Кроме того, полученные материалы должны обладать высокой протонно-электронной проводимостью. Нанокompозитный материал, включающий металлическую фазу и фазу сложного оксида, призван объединить вышеперечисленные свойства.

Сплавы ванадия обладают сравнимо высокой проницаемостью водорода сквозь кристаллическую решетку металла по сравнению с широко используемым для создания металлических мембран палладием. Для решения проблемы водородного охрупчивания и удешевления материала ванадий легируют Ni, Cr и Cu. Добавление Ni позволяет добиться высокой водородной проницаемости в более широком диапазоне температур, снизить растворимость водорода в сплаве [1]. При легировании Cr достигается баланс между коэффициентом диффузии, проницаемостью и растворимостью водорода, а внедрение ГЦК-кристаллическая структуры меди в ОЦК-матрицу ванадия придает пластичности и механической прочности [2].

В качестве второй составляющей выбраны сложные оксиды со структурой перовскита LaScO_3 и шеелита LaNbO_4 . LaScO_3 является высокоэффективным протонным проводником, допирование акцепторной примеси Sr в А-положение кристаллической структуры увеличивает концентрацию кислородных вакансий, необходимых для инкорпорирования водорода из газовой фазы. Допирование Mo в В-положение LaNbO_4 стабилизирует высокотемпературную фазу шеелита, а способность ионов Mo к частичному восстановлению позволяет добиваться высоких показателей смешанной проводимости в среде водорода [3].

Образцы сплавов ванадия и $\text{LaNb}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_4$ были приготовлены методом механохимической активации, позволяющим за короткое время (20–40 мин) получать однофазный целевой продукт, образцы $\text{La}_{0,99}\text{Sr}_{0,01}\text{ScO}_3$ — методом Пекини. Полученные порошки прокаливали на воздухе при 700–1100 °С. Нанокompозиты получали обработкой смеси сложных оксидов и сплавов (при соотношении 70 : 30 вес. %) методом ультразвукового диспергирования. Для измерения протонной проводимости полученные порошки таблетировали и спекали при температуре 1100 °С в среде Ar.

Генезис структуры и текстуры сплавов ванадия, сложных оксидов и нанокompозитов исследованы с использованием РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ высокого разрешения

и СЭМ с элементным анализом, проводимость образцов — с помощью спектроскопии импеданса.

1. Сипатов И. С. Структура и физико-химические свойства водородпроницаемых сплавов ванадия с никелем, кобальтом и титаном: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Екатеринбург, 2020. 115 с.
2. Li X., Huang F., Liu D. et al. V-Cr-Cu Dual-Phase Alloy Membranes for Hydrogen Separation: An Excellent Combination of Ductility, Hydrogen Permeability and Embrittlement Resistance // J. Membr. Sci. 2017. № 524. P. 354–361.
3. Cao Y., Duan N., Wang X., Chi B., Pu J., Jian L. Enhanced Electrical Conductivity of Mo-doped LaNbO_4 // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. № 35. P. 1979–1983.

Научный руководитель — канд. хим. наук Ю. Н. Беспалко

УДК 544.4

Исследование влияния параметров синтеза катализаторов Pd/Al₂O₃ и Pd/MgO для реакции дегидрирования пергидрофеназинаД. М. Шивцов¹, С. А. Степаненко²¹ Новосибирский государственный технический университет² Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск

В последнее время водород привлекает все большее внимание как экологически чистый источник энергии. Однако необходимым является решение задач его хранения и транспортировки. Одной из альтернатив является использование жидких органических носителей водорода (ЖОНВ) — химических соединений, устойчивых в ходе многократных циклов гидрирования (запасание водорода) и дегидрирования (извлечение H₂). Ключевой задачей технологии, требующей наиболее детального исследования, является процесс дегидрирования в диапазоне умеренных температур. Оптимизация может быть достигнута как нахождением активного катализатора, так и подбором эффективного и стабильного ЖОНВ-субстрата. В качестве ЖОНВ рассматриваются как полициклические алканы, так и пергидро азогетероциклы.

В настоящей работе выполнены эксперименты по оптимизации метода синтеза палладиевых катализаторов для реакции дегидрирования пергидрофеназина (ПГФ) — одного из перспективных ЖОНВ-субстратов. Также было изучено влияние растворителя (цетан, декалин, тетраглим) и температуры реакции на эффективность процесса дегидрирования ПГФ. В качестве носителя для катализаторов были использованы Al₂O₃ (PuralTM SB-1), MgO-CP (*conventional preparation*), Al₂O₃-AP (*aerogel preparation*) и MgO-AP. Протестирован ряд методик синтеза каталитических систем, отличающихся природой предшественника палладия, растворителя, способом нанесения, наличием комплексообразователя (ЭДТА). Также оптимизированы температурные режимы сушки, прокалки и восстановления образцов боргидридом натрия. Дисперсность нанесенного металла оценена по данным метода хемосорбции СО. Активность катализаторов оценивалась по выходу H₂ и конверсии ПГФ, полученных при анализе кинетических кривых выделения водорода и по результатам газовой хроматографии.

Исходя из полученных экспериментальных данных сделан вывод, что наиболее эффективным методом синтеза палладиевого катализатора является адсорбционное нанесение металла с использованием ЭДТА в качестве стабилизирующей добавки и H₂PdCl₄ в качестве предшественника металла.

Научные руководители — канд. хим. наук Е. В. Ильина, канд. техн. наук А. П. Коскин

**Влияние носителя (хлорид магния) на регулирование
молекулярной массы полиэтилена, получаемого
на титансодержащих катализаторах Циглера – Натта**

А. В. Шлома

Новосибирский государственный университет

На сегодняшний день мировой объем производства полиэтилена составляет десятки миллионов тонн в год. Нанесенные катализаторы Циглера — Натта, в частности титан-магниевые катализаторы (ТМК), представляющие собой хлорид титана, закрепленный на поверхности $MgCl_2$ -содержащего носителя в сочетании с алюминийорганическим активатором, используются для получения более 50 % различных марок полиэтилена. Одним из важнейших свойств полимеров этилена, получаемых на катализаторах Циглера — Натта, являются их молекулярно-массовые характеристики: от них зависит множество физических свойств полимера, таких как температуры плавления и стеклования, плотность, модуль упругости.

Цель проведенной работы — изучение влияния носителя (хлорида магния) на формирование активных центров катализаторов Циглера — Натта и регулирование молекулярной массы полимеров, получаемых на катализаторах.

В результате данной работы методами лазерного светорассеяния, атомно-эмиссионной спектрометрии, порошковой дифракции и азотной порометрии установлено влияние способа получения носителя на его состав и структуру, а также характеристики ТМК на его основе. Установлено, что $MgCl_2$, получаемый из $BuMgCl$, имеет турбостратно разупорядоченную кристаллическую структуру, а добавление электронодонорного соединения при синтезе приводит к уменьшению размеров кристаллитов. Кроме того, методами гель-проникающей хроматографии и вискозиметрии выяснено влияние носителя как такового, а также модификации носителя электронодонорным соединением на чувствительность катализатора к водороду как переносчику полимерной цепи путем вычисления константы переноса полимерной цепи по водороду. Использование $MgCl_2$ в качестве носителя повышает чувствительность катализатора к водороду в сравнении с массивным $TiCl_3$. Модификация носителя электронодонорным соединением ведет к еще большему увеличению константы переноса полимерной цепи с водородом.

Научный руководитель — д-р хим. наук Т. Б. Микенас

УДК 541.6

Разработка фотокатализаторов на основе диоксида титана с нанесенными сульфидом никеля и медью для получения водорода под действием излучения видимого диапазона

А. Ю. Яковлева

Новосибирский государственный университет

В настоящее время становится необходимым переход на экологически чистые источники энергии. К такого рода источникам энергии относится водород. Фотокаталитическое получение водорода интересно тем, что фактически H_2 можно получать под действием света практически из любых органических соединений. Кроме того, фотокаталитическое получение водорода позволяет решить важные экологические проблемы, связанные с загрязнением воды. В качестве фотокатализаторов обычно используются полупроводниковые материалы, в данной работе изучался диоксид титана с нанесенной на его поверхность медью или сульфидом никеля [1].

Цель данной работы — разработка новых методов синтеза фотокатализаторов на основе диоксида титана и соединений переходных металлов — Ni и Cu — для фотокаталитического получения водорода. Сформулированы задачи: синтез фотокатализаторов на основе диоксида титана, характеристика полученных фотокатализаторов (РФЭС, РФА, ЭСДО) и получение кинетических зависимостей фотокаталитического выделения водорода под действием излучения видимого диапазона.

В рамках работы синтезированы фотокатализаторы состава NiS/TiO_2 (Degussa P25) и измерены скорости фотокаталитического выделения водорода при их использовании. Также были измерены скорости выделения водорода при использовании в качестве фотокатализатора образцов состава Cu/TiO_2 (Degussa P25 и Hombifine N). Перед нанесением фотокатализаторов TiO_2 подвергали термической обработке при температурах от 650 до 750 °С.

Образцы состава Cu/TiO_2 (Hombifine N) не демонстрировали активности в реакциях фотокаталитического выделения водорода под действием излучения с длиной волны 425 нм. Образцы состава NiS/TiO_2 (Degussa P25) и Cu/TiO_2 (Degussa P25) продемонстрировали фотокаталитическую активность под действием излучения с данной длиной волны.

1. Козлова Е.А., Пармон В. Н. Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов // Успехи химии. 2017. Т. 86, № 9. С. 870–906.

Научный руководитель — д-р хим. наук Е. А. Козлова

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546

Synthesis and physicochemical investigation of mono- and dinuclear complexes gold (I) with bipyridine and phenanthroline derivatives

Tesfu Haile Okubazghi

Novosibirsk State University

Elimination of the chloride ion from the $[(PPh_3)AuCl]$ complex using silver triflate ($AgOTf$) in the presence of bipyridine and phenanthroline derivatives leads to $[(PPh_3Au)_2(\mu-R_2bpy)](OTf)_2$ in the case of bipyridine [1] ($R_2bpy = bpy$ (1), $dbbpy$ (2), CH_3Obpy (3), $3-CO_2CH_3bpy$ (4), $4-CO_2CH_3bpy$ (5)) and mononuclear gold (I) $[(PPh_3Au)(R_2Y)]OTf$ ($R_2Y = phen$ (I), $5,6-dmphen$ (II), $O-phen$ (III), $octaClphen$ (IV), $4,4-CO_2CH_3biq$ (V)) in high yields.

X-ray diffraction analysis was used to determine the crystal structures of all compounds. In gold R_2bpy complexes, gold ions are in a typical linear environment, and the bipyridine molecule is twisted, which allows intramolecular aurophilic interactions. The $Au(I)\cdots Au(I)$ connections in Structures 3–5 are relatively short (3.1262 (2)–3.400 (1) Å). In these structures, DFT calculations reveal the presence of bond critical sites (3, -1) for aurophilic interactions. Structures 1 and 2 have significantly larger $Au(I)\cdots Au(I)$ distances, equalling 4.479 (1) and 4.589 (1) Å, respectively; there is no bond critical point (3, -1) for aurophilic interactions.

In phenanthroline complexes, the gold atom is covalently attached to three sites of the complex; one Au-P and two Au-N. All of the I–V have varied Au-N bond lengths, with bond differences ranging from 0.3–0.4 Å for I–III and 0.13–0.15 Å for IV and V. According to DFT calculations, they are covalently linked in an unsymmetrical coordination state.

All complexes (1–5 and I–V) show photoluminescence in solid state at room temperature when excited at 300 nm in a wide spectral range: from blue or blue-green emission (400–460 nm) for 1–4 to orange emission (580 nm) for 5 and 445–630 nm for I–V complexes. The excited state's lifetimes are in the microsecond range, which is typical of phosphorescence. According to TD-DFT calculations, the photoluminescence of these compounds is caused by electronic transitions of various natures.

1. Shmelev N. Y., Okubazghi T. H., Abramov P. A. et al. Intramolecular Aurophilic Interactions in Dinuclear Gold(I) Complexes with Twisted Bridging 2,2'-Bipyridine Ligands // Dalton Trans. 2021. Vol. 50.

Scientific supervisor — Dr. A. Gushchin

УДК 546

Novel copper(II) complexes with derivatives of 4,5-diazafluorene: synthesis, structure, magnetic and catalytic properties

Medhanie Afewerki

Novosibirsk State University

Selective oxidation of hydrocarbons (mainly alkanes) is one of the most important organic reactions to functionalize C-H bonds offering extensively valuable synthetic and industrial chemical products [1]. However, oxidation of saturated hydrocarbons and alcohols is being the biggest challenge in modern chemistry because of lack of chemical reactivity of such compounds under mild conditions. Thus, an efficient and selective functionalization of C-Hs bond in alkanes and alcohols with peroxides under mild condition using bioinspired metal complex catalytic system has attracted great interest in the last decades. Copper(II) complexes with nitrogen bearing ligands are known to efficiently catalyze oxidation of such substrates [2].

In our current study we synthesized four novel copper(II) complexes with derivatives of 4,5-diazafluorene. The complexes with the chemical formula $[\text{CuBr}_2(\text{L}_{\text{NN}})]_2$ (1), $[\text{CuCl}_2(\text{L}_{\text{NN}})]_2$ (2), $[(\text{CuBr}_2)_2(\text{L}_{\text{NNNN}})]_n$ (3), $[(\text{CuCl}_2)_2(\text{L}_{\text{NNNN}})]_n$ (4), were characterized by set of physico-chemical methods including X-ray diffraction analysis for 1–3 complexes. Compounds 1 and 2 have binuclear structures with five coordinated copper atoms and display distorted square pyramidal geometry. Compound 3 has a polymeric structure due to two bromides and L_{NNNN} bridging ligands. Copper atoms in 3 have distorted square pyramidal geometry. In complexes 1–3, there is an asymmetric coordination of the diimine ligand with an extended Cu-N_{ax} distance (around 2.4–2.6 Å). Catalytic activities of all complexes were tested in oxidation of cyclic, branched and linear alkanes with peroxides in acetonitrile solvent at 50 °C. Complexes 1–4 synthesized in this work exhibited high catalytic activity in the oxidation of alkanes (cyclohexane, n-heptane and methylcyclohexane) with hydrogen peroxide and alcohols (phenylethanol and cyclohexanol) with tert-butylhydroperoxide. Complex 4 showed the highest activity in the oxidation of cyclohexane with maximum total yield of sum of oxidation products 50 % with TON 460.

1. Bhattacharjee A., Dey S. and Roy P. Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Dinuclear Complexes of Copper(II) and Nickel(II): Oxidation of Cyclohexane, Toluene and Cyclopentane // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. Vol. 490.
2. Shul'pina L. S., Vinogradov M. M., Kozlov Y. N. et al. Copper Complexes with 1,10-Phenanthrolines as Efficient Catalysts for Oxidation of Alkanes by Hydrogen Peroxide // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. Vol. 512.

Scientific supervisor — Dr. A. Gushchin

УДК 546.93

**Комплексы иридия с аценафтен-1,2-дииминами:
синтез, строение и физико-химические свойства**И. В. Бакаев^{1,2}, Н. Ф. Ромашев²¹ Новосибирский государственный университет² Институт неорганической химии

им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Аценафтен-1,2-диимины — стерически громоздкие α -диимины, имеющие протяженную π -систему и способные выступать в качестве редокс-активных N,N-бидентатных лигандов. Они находят широкое применение в металлокомплексном катализе и бионеорганической химии [1, 2]. Их ключевой особенностью является способность обратимо принимать до четырех электронов и обратимо обмениваться ими с координирующим металлом, что может облегчать протекание многоэлектронных химических процессов. В таких комплексах обнаружена редокс-изомерия — обратимый перенос электрона между металлом и лигандом.

В данной работе проводились реакция дихлорида бис(1,5-циклооктадиен)диридия с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном (dpp-bian), а также 1,2-бис[(2,4,6-триметилфенил)имино]аценафтенном (tmp-bian), которые приводят к образованию комплексов [Ir(cod)(dpp-bian)Cl] (**1**), [Ir(cod)(tmp-bian)Cl] (**2**), в которых иридий находится в квадратно-пирамидальном окружении. В дальнейшем проводилось окисление комплекса (**1**) с помощью NOBF₄, что привело к образованию квадратно-пирамидального комплекса [Ir(cod)(dpp-bian)(NO)](BF₄)₂ (**3**). Для комплексного соединения (**3**) при помощи квантово-химических расчетов показана возможность реализации смешения спиновых состояний (синглетное и триплетное), что подтверждается данными измерения магнитной восприимчивости. Комплекс (**3**) разлагается на свету с отщеплением NO и образованием [Ir(cod)(dpp-bian)](BF₄) (**4**). Молекулярная структура всех комплексов была определена методом рентгеноструктурного анализа. Циклическая вольтамперограмма (**1**) в CH₂Cl₂ показала наличие трех обратимых окислительно-восстановительных процессов, связанных с восстановлением dpp-bian и окислением Ir^I.

1. Romashev N. F. et al. Heteroleptic Pd(II) and Pt(II) Complexes with Redox-Active Ligands: Synthesis, Structure, and Multimodal Anticancer Mechanism // *Inorg. Chem. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 61(4). P. 2105–2118.
2. Fomenko I. S. et al. New Oxidovanadium(IV) Complex with a BIAN Ligand: Synthesis, Structure, Redox Properties and Catalytic Activity // *New J. Chem. R. Soc. Chem.* 2018. Vol. 42, № 19. P. 16200–16210.

Научный руководитель — д-р хим. наук, доц. А. Л. Гуцин

УДК 54-386[546.96/.172.6-31/.212/.171.1]:[546.04/546-328]

Физико-химические свойства геометрических изомеров модельных аквадиамминокомплексов нитрозорутения

Д. Л. Галкин

Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Неугасающий интерес к металлам платиновой группы объясняется их уникальными свойствами в плане катализа различных химических реакций и применениями в электротехнической и медицинской отраслях. Отработанное ядерное топливо (ОЯТ) рассматривают как потенциальный источник платиновых металлов и, в частности, рутения. В растворах ОЯТ рутений присутствует в форме стабильных RuNO^{3+} комплексов, содержащих координированные молекулы воды, нитрат- и нитрит-ионы. Наиболее приемлемыми моделями таких комплексов являются амминокомплексы, поскольку вода и аммиак сходны по многим параметрам: размеру, дипольному моменту, возможностям образовывать водородные связи и др. Получение и изучение свойств таких модельных комплексов позволит определить константы кислотно-основных равновесий, характерных для координированных молекул воды, и оценить свойства практически значимых аквакомплексов нитрозорутения.

В данной работе синтезированы изомеры нитратокомплекса рутения $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ — осевой и граневой комплексы, при растворении которых образуются комплексы $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$. Эти аквакомплексы являются слабыми многоосновными кислотами с двумя точками эквивалентности: для граневого изомера они наблюдаются при одном и трех эквивалентах титранта, а для осевого изомера — при двух и трех. С помощью ИК-спектроскопии установлено, что первой депротонируется молекула воды, координированная напротив NO-группы. В случае граневого изомера следующими депротонируются молекулы воды, расположенные в квадрате напротив молекул аммиака. Тогда как в осевом изомере $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ депротонирование второй молекулы воды приводит к образованию координированного OH^- иона, который влияет на кислотно-основные свойства последней оставшейся координированной молекулы воды посредством эффекта транс-влияния. В результате наличие $\text{H}_2\text{O-Ru-OH}_2$ координаты приводит к наблюдаемому сдвигу первой точки эквивалентности с одного до двух эквивалентов при переходе от граневого к осевому изомеру триаквакомплекса. По данным потенциометрического титрования при переменной температуре рассчитаны энтальпии, энтропии и константы диссоциации каждой ступени в исследованных комплексах.

Научный руководитель — канд. хим. наук В. А. Воробьев

Строение и термические свойства β -дикетонатных комплексов серебра (I) и их аддуктов с растворителями

С. А. Гуляев

Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

β -Дикетонаты Ag(I) могут быть использованы в термическом и сверхкритическом осаждении покрытий серебра, их светочувствительность позволяет получать материалы даже при комнатной температуре. Свойства этих комплексов можно настраивать через вариацию заместителей в дикетонатном лиганде, а также через включение растворителей с образованием аддуктов. Цель данной работы — синтез комплексов Ag(I) с β -дикетонами и исследование их структуры и термических свойств.

Соединения $\text{Ag}(\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{C}_\alpha\text{HC}(\text{O})\text{R}^2)$ получали по удобным методикам, обеспечивающим высокие выходы (70–90 %). Нефторированные комплексы Ag(acac) ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$) и Ag(tmhd) ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{'Bu}$) синтезировали из AgNO_3 с раствором Et_3NHL в $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MeOH}$. Фторированные комплексы Ag(ptac) ($\text{R}^1 = \text{'Bu}$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$), Ag(zif) ($\text{R}^1 = \text{C}(\text{OMe})\text{Me}_2$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$), Ag(tfac) ($\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$), и Ag(pfpac) ($\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{F}_5$) получали по реакции Ag_2O и β -дикетона в Et_2O . Обнаружено, что при перекристаллизации фторированных комплексов из органических растворителей ($\text{Q} = \text{MeCN}$, PhMe, ТГФ, Et_2O) образуются соответствующие аддукты в основном полумолярной стехиометрии. Все полученные соединения охарактеризованы стандартными физико-химическими методами (ИК, ЯМР, элементный анализ).

Строение комплексов установлено методом РСА. β -Дикетонаты Ag(I) в основном являются цепочечными полимерами, в которых атомы серебра координируют анионы как хелатным образом, так и нехелатно (Ag-O и Ag-C $_\alpha$). Исключение представляет Ag(tfac), где цепочки объединены в трехмерный каркас за счет контактов Ag...Ag и Ag...O. Все аддукты имеют цепочечное строение, где можно выделить несколько типов структурной организации в зависимости от стехиометрии, Q и заместителей в анионе. Основные отличия состоят во вторичных строительных блоках (Ag(dik) или Ag(dik) $_2$) и характере связывания Ag(dik) $_2$ с атомами серебра, координирующими растворитель.

Термические свойства соединений изучены методом ТГА. β -Дикетонаты разлагаются до металлического серебра, начиная со 105–130 °С. Наиболее стабилен комплекс Ag(zif), наименее — Ag(tfac). Разложение аддуктов происходит аналогично, за исключением начальной потери координированного растворителя: PhMe при 25 °С, H_2O при 30 °С, MeCN и ТГФ при 50 °С.

Научный руководитель — канд. хим. наук Е. С. Викулова

УДК 546.97

Синтез новых предшественников нестехиометрических оксидов родия и стронция

А. А. Еремеева

Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Смешанные оксиды родия и щелочноземельных металлов представляют интерес как вещества, содержащие парамагнитные центры Rh(IV). Традиционным методом синтеза таких соединений является спекание металлического родия или оксида родия(III) с источниками щелочноземельных металлов. Недостатком такого подхода является высокая температура синтеза и длительное нагревание, что делает процесс энергонезэффективным.

Для получения подобных соединений в литературе был предложен термолиз соединений предшественников оксидных фаз: солей щелочноземельных металлов и гидросокомплексов родия, полученных методом гидротермального синтеза из RhI_3 . Однако при приготовлении продукта этим методом в итоговом соединении неизбежно содержится ион щелочного металла (ЩМ), что мешает нестехиометрическому соотношению исследуемых металлов.

Чтобы не допустить появления ЩМ в осадке, была разработана методика, в которой использовались вещества, не содержащие их: $(2\text{-PicH})_3[\text{RhCl}_6]$ в качестве источника родия и ТМАОН в качестве альтернативного основания. В результате обмена лигандов в растворе генерируется $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{5-}$, который затем осаждается добавлением нитрата щелочноземельного металла.

Эксперименты, проводимые со стронциевыми солями, показали, что при добавлении $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в соотношении $\text{Sr} : \text{Rh} = 1 : 1$ происходит образование осадка, однако часть родия и стронция остается в растворе, а соотношение этих элементов в осадке, по данным элементного анализа, составляет 1,34 : 1, что значительно меньше, чем в соли $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$. Таким образом, использование нестехиометрического соотношения $\text{Sr} : \text{Rh}$ действительно позволяет увеличить содержание родия в осадке, что в дальнейшем позволит синтезировать нестехиометрические оксиды родия и стронция путем термолиза при значительно более низких (300–600 °С) температурах.

Научный руководитель — канд. хим. наук С. Н. Бердюгин

Комплексы Cu(II) с олигопиридинами и 1H-тетразол-5-уксусной кислотой: синтез, структура и цитотоксическая активность

Е. А. Ермакова

Новосибирский государственный университет
Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Тетразолы и их производные широко используются в координационной химии за счет наличия нескольких атомов азота в тетразольном цикле, благодаря чему они могут выступать в качестве лигандов при синтезе координационных соединений. Несмотря на то что тетразолы практически не встречаются в природных соединениях, их производные проявляют разнообразную биологическую активность *in vitro* и *in vivo*. Поэтому синтез комплексных соединений на основе производных тетразола и изучение их биологических свойств является перспективной задачей.

В рамках работы синтезирован ряд комплексов Cu(II) с 1H-тетразол-5-уксусной кислотой (H₂tza) и олигопиридинами: 2,2'-бипиридином, 4,4'-диметил-2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином, 1,10-фенантролин-5,6-дионом, 4,7-диметил-1,10-фенантролином, 5-хлор-1,10-фенантролином. Все соединения получены из водно-этанольных растворов с мольным соотношением реагентов Cu²⁺ : H₂tza : олигопиридин 1 : 1 : 1. Комплексы охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения. Методом рентгеноструктурного анализа для комплексов с 1,10-фенантролином и 2,2'-бипиридином установлены кристаллические структуры. Все полученные структуры, кроме [Cu(2,2'-бипиридин)(H₂O)(tza)], являются полимерными цепочками за счет мостиковой функции 1H-тетразол-5-уксусной кислоты, которая координируется атомами N(1) и N(4) тетразольного цикла.

Для полученных комплексов проведено исследование цитотоксических свойств в отношении двух клеточных линий: клеток карциномы молочной железы (MCF-7) и клеток гепатоцеллюлярной карциномы (HepG-2). Все комплексы проявляют высокую цитотоксическую активность в отношении обеих клеточных линий, наибольшая активность наблюдается для комплекса с 4,7-диметил-1,10-фенантролином на клеточной линии HepG-2 (IC₅₀ = 0,90 ± 0,15 мкМ) и комплекса с 1,10-фенантролин-5,6-дионом на клеточной линии MCF-7 (IC₅₀ = 3,9 ± 0,5 мкМ).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 20-73-10207).

Научные руководители — Ю. А. Голубева, канд. хим. наук Е. В. Лидер

УДК 541.49+54.05+546.650

**Фотолюминесцентные свойства комплексных соединений
редкоземельных металлов с производными триазола**

Е. А. Иванова

Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Получение и исследование новых комплексных соединений на основе редкоземельных металлов является актуальным направлением в химии. Данные вещества известны своими ярко выраженными люминесцентными свойствами, поэтому могут использоваться в качестве компонента излучающего слоя OLED-материалов. Благодаря разнообразной координации производных триазолов можно варьировать окружение иона лантанида, изменяя интенсивность и цвет люминесценции получаемых соединений.

В работе синтезирован ряд комплексных соединений редкоземельных металлов с производными триазола: бис(1,2,4-триазол-1-ил)метаном (L^1) и 1-(1*H*-бензимидазол-1-ил-метил)-1*H*-бензотриазолом (L^2). Полученные поликристаллические соединения охарактеризованы с помощью элементного, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Для некоторых комплексов получены монокристаллы и с помощью рентгеноструктурного анализа установлено их строение. В соединении $[Tb(L^1)_2(NO_3)_5]_n$ молекулы L^1 координируются бидентатно-мостиковым способом атомами азота триазольных циклов. В результате образуется координационный полимер с полостями диаметром 7,6 Å. Координационную сферу иона лантанида дополняют шесть атомов кислорода трех нитрат-ионов, тем самым у центрального атома координационное число равно 10. В соединении $[Tb(L^2)_2(H_2O)(NO_3)_5]_n$ лиганд демонстрирует как бидентатно-мостиковую координацию атомами азота имидазольного и триазольного циклов, так и монодентатную координацию атомом азота имидазола. Координационное число центрального атома в образующейся полимерной цепочке равно 10.

Исследованы фотолюминесцентные свойства лигандов и полученных соединений. По данным спектров эмиссии, для L^1 наблюдается однополосная флуоресценция, а в случае L^2 — флуоресценция, зависящая от длины волны возбуждения. В спектрах эмиссии большинства комплексов наблюдаются характеристические полосы иона лантанида, а также широкая полоса лиганда. В спектрах возбуждения наблюдаются полосы лиганда и ионов металла. При комплексообразовании времена жизни возбужденных состояний увеличиваются до фосфоресценции, а также увеличивается квантовый выход люминесценции.

Научный руководитель — канд. хим. наук Е. В. Лидер

Синтез, строение и изучения функциональных свойств координационных полимеров на основе мостикового тиофенсодержащего лиганда

А. А. Колосов

Новосибирский государственный университет
Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются быстроразвивающимся и важным классом кристаллических материалов. Использование серосодержащих лигандов приводит к дополнительным возможностям по применению данных каркасов в качестве сорбентов благодаря возникновению дополнительных индукционных диполь-дипольных взаимодействий между субстратом и гетероатомом [1].

Нами разработаны методики синтеза и установлены кристаллические структуры трех новых координационных полимеров на основе катионов марганца: $[\text{Mn}_3(\text{btdc})_3(2,2'\text{-bpy})_2]$ (1), $[\text{Mn}_3(\text{btdc})_3(5,5'\text{-dmbpy})_2] \cdot 5\text{DMF}$ (2), $[\text{Mn}_2(\text{btdc})_2(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (3). Соединение (1) имеет трехмерную структуру, (2) и (3) — двухмерную. Соединения охарактеризованы широким набором физико-химических и аналитических методов. Также для них были измерены величины магнитных восприимчивостей в диапазоне температур 1,77–330 К в магнитных полях до 10 кОе. Для соединения (1) проведены сорбционные измерения изотерм адсорбции N_2 , CO_2 , CH_4 , C_2 углеводородов при разных температурах. Удельная площадь поверхности составляет 805,6 м²/г, объем пор 0,288 см³/г. Выяснено, что каркас показывает высокую селективность при адсорбции смесей CO_2/N_2 и $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$, факторы селективности по IAST 23,2 и 44,9 соответственно.

1. Bolotov V.A. et al. Enhancement of CO_2 Uptake and Selectivity in a Metal-Organic Framework by the Incorporation of Thiophene Functionality // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57(9). P. 5074–5082.

Научный руководитель — В. А. Дубских

УДК 330.322

Изоструктурные комплексные соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{MO}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) и твердые растворы на их основе: синтез и термические свойства

В. И. Лагунова

Новосибирский государственный университет
Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Гетерометаллические комплексные соли, содержащие в своем составе одновременно два металла, являются удобными предшественниками для получения биметаллических наноразмерных систем. Термическое разложение комплексных солей предшественников позволяет получать наносплавы при относительно низких температурах, а варьируя состав комплексных солей, соотношение металлов и условия термолиза, удается влиять на состав и морфологию конечных продуктов разложения. Так, термолиз комплексных солей в восстановительной атмосфере приводит преимущественно к формированию металлических систем, а в окислительной — к оксидным. Продукты термодеструкции гетерометаллических комплексных солей — наноразмерные биметаллические системы, они нашли широкое применение в различных технологических сферах, науке и медицине в качестве электропроводящих и магнитных материалов, а также зарекомендовали себя в роли эффективных катализаторов.

В ходе проделанной ранее работы [1] была синтезирована комплексная соль $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$, изучен процесс ее термического разложения в различных атмосферах, получен катализатор $\text{Pt-Cr}_2\text{O}_3$ и продемонстрирована его высокая каталитическая активность в реакции полного окисления CO . В текущей работе рассмотрен синтез комплексных солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$ и установлено, что соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{MO}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) являются изоструктурными. Показана возможность формирования твердых растворов на основе комплексных солей в системах Pt-Mo-W , Pt-Mo-Cr и Pt-Cr-W , и полнопрофильным методом установлен состав данных соединений. Для всех синтезированных комплексных солей, а также для твердых растворов на основе этих солей проведено подробное исследование процесса термического разложения в окислительной атмосфере с определением промежуточных продуктов разложения методом РФА и на основе полученных данных подобраны оптимальные условия для синтеза каталитических систем. Изучена каталитическая активность металлооксидных систем в реакции полного окисления CO .

1. Filatov E., Lagunova V., Potemkin D. et al. Tetraammineplatinum(II) and Tetraamminepalladium(II) Chromates as Precursors of Metal Oxide Catalysts // Chem. Eur. J. 2020. Vol. 26. P. 4341–4349.

Научный руководитель — канд. хим. наук Е. Ю. Филатов

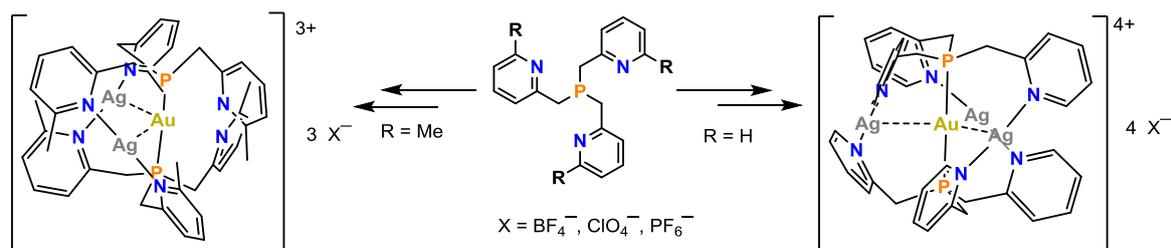
Люминесцентные комплексы Au(I), Ag(I) и Au(I)-Ag(I) на основе трис(2-пиридилметил)фосфинов

У. А. Лаптева, А. Ю. Баранов

Новосибирский государственный университет
Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Гомо- и гетерометаллические комплексы Au(I) и Ag(I) на основе пиридилфосфинов привлекают внимание благодаря своей интересной структуре, а также яркой фосфоресценции при комнатной температуре, делающей их перспективными эмиттерами для OLED-устройств. В этой связи синтез оригинальных комплексов Ag(I) и Au(I), стабилизированных пиридилфосфинами, является актуальной задачей современной координационной химии.

В настоящей работе исследованы реакции трис(2-пиридилметил)фосфина (L^1) и трис[(6-метилпиридин-2-ил)метил]фосфина (L^2) с солями Au(I) и Ag(I) и синтезирована серия новых комплексов Au(I), Ag(I) и Au(I)-Ag(I). Важно отметить, что структура лиганда влияет на строение образующегося комплекса. Например, на основе фосфина L^1 образуются комплексы с кластерным ядром $\{Au@Ag_3\}$, тогда как L^2 дает комплексы $\{Au@Ag_2\}$ (см. рисунок). В реакциях фосфина L^2 с солями Ag(I), в зависимости от взятого соотношения Ag/ L^2 , могут образоваться комплексы состава $[Ag_4(L^2)_2](X)_4$ ($X = BF_4^-$) или $[Ag_3(L^2)_2](X)_3$ ($X = BF_4^-, NO_3^-$).



Фотофизическое исследование показало, что синтезированные кластеры $\{Au@Ag_3\}$ проявляют высокоэффективную фосфоресценцию в фиолетовой области ($\lambda_{\text{макс.}} = 410\text{--}442$ нм) с короткими временами затухания (1–3 мкс) и квантовой эффективностью до 96 %.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 21-73-10110).

Научный руководитель — д-р хим. наук А. В. Артемьев

УДК 546.02, 546.650

Комплексы редкоземельных элементов с силандиамидными лигандами: синтез и исследование фотолюминесцентных свойств

Д. И. Лащенко

Новосибирский государственный университет

Силандиамидные лиганды $\{R_2Si(NR')_2\}^{2-}$ относятся к семейству N,N'-донорных бидентатных лигандов, в которых два атома азота соединены мостиковой группой SiR_2 . По своему строению они похожи на амидинаты и гуанидинаты, активно используемые в химии редкоземельных элементов (RE) в качестве лигандов. В отличие от последних силандиамиды имеют больший отрицательный заряд (2- вместо 1-), что приводит к образованию комплексов принципиально другого строения. Несмотря на то что комплексы RE с силандиамидами известны с 1999 г., химия таких соединений на сегодняшний день малоизучена. В литературе представлены всего несколько работ, посвященных синтезу, исследованию строения и каталитических свойств таких комплексов, и ни в одной из них не изучались люминесцентные свойства соединений RE (III).

В данной работе синтезированы силандиамины $R_2Si(NHAryl)_2$, содержащие 2,6-диизопропилфенильные ($R = Me$; $Aryl = Dipp$), 2,4,6-триметилфенильные ($R = Me$; $Aryl = Mes$) и бензотиазольные ($R = Me, Et$; $Aryl = pbt$) заместители у атомов азота. Также получены комплексы с соответствующими силандиамидами $[RE(Me_2Si(NAryl)_2)(thf)_2](\mu-Cl)_2$ ($Aryl = Dipp$, $RE = Y, Gd, Tb, Sm$; $Aryl = Mes$, $RE = Y, Gd, Tb$) и $[Gd(Et_2Si(Npbt)_2)Cl(thf)_2]$, строение которых установлено с помощью РСА. Исследование фотолюминесцентных свойств комплексов гадолиния позволило определить триплетные уровни лигандов с заместителями $Dipp$ (20540 см^{-1}) и Mes (26310 см^{-1}). Исходя из полученных значений можно предположить, что лиганды могут выступать подходящей «антенной» для сенсбилизации люминесценции Tb^{3+} (основной эмиссионный уровень на 20430 см^{-1}), Eu^{3+} (19020 и 17250 см^{-1}) и Sm^{3+} (17800 см^{-1}). Несмотря на это, комплекс самария ($Aryl = Dipp$) не проявлял метал-центрированной эмиссии, что может быть обусловлено как слишком большим энергетическим зазором между триплетным уровнем лиганда и возбужденным уровнем самария, так и неподходящей геометрией координационной сферы. Для комплексов тербия зарегистрирована яркая люминесценция с квантовыми выходами 16 и 19 %.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 21-13-00287.

Научный руководитель — канд. хим. наук Д. А. Баширов

УДК 546.05

Гидротермальный синтез фосфатов титана $ATiPO_4F$ ($A = NH_4, K$), $\alpha-TiPO_4$ и исследование их электрохимических свойств в качестве электродных материалов металл-ионных аккумуляторов

Н.Д. Лучинин

Сколковский институт науки и технологий, Москва

Современные коммерческие катодные материалы используют такие металлы, как Fe, Mn, Ni и Co. Соединения титана в то же время применяются как анодные материалы из-за низкого рабочего потенциала Ti^{4+}/Ti^{3+} относительно процесса де/интеркаляции A^+/A . Титан, как и железо, широко распространен в земной коре. Значительное увеличение рабочего потенциала может открыть новую область катодных материалов на основе соединений титана для кристаллических модификаций, в которых, в силу значений ионной проводимости, возможна обратимая де/интеркаляция катионов A^+ .

Высокими значениями удельной ионной проводимости, как правило, обладают соединения со слоистой или каркасной структурой, образующей «ионные» каналы или пути диффузии катионов. Одной из таких каркасных кристаллических решеток является структурный тип $KTiOPO_4$ (КТР), а также родственный ему $\alpha-CrPO_4$. В данной работе предложена методика гидротермального синтеза новых соединений $Ti(III)$: $KTiPO_4F$, NH_4TiPO_4F (КТР) и $\alpha-TiPO_4$ ($\alpha-CrPO_4$) [1, 2].

Структура и фазовый состав полученных соединений подтверждены методами рентгеновской и электронной дифракции. Химический состав и степень окисления титана определены методами ЛРСА, ИК- и ЭПР-спектроскопии. В литиевой и калиевой ячейках продемонстрирована обратимая электрохимическая активность для $\alpha-TiPO_4$ и $KTiPO_4F$ соответственно.

В докладе будет подробно рассмотрено, как, используя кристаллохимический дизайн и варьируя химический состав, управлять рабочим потенциалом Ti^{n+}/Ti^{n+1} в контексте структурных и фазовых превращений в ходе электрохимической реакции.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 21-53-12039).

1. Fedotov S. S., Luchinin N. D., Aksyonov D. A. et al. Titanium-based potassium-ion battery positive electrode with extraordinarily high redox potential // Nat. Commun. 2020. Vol. 11.
2. Luchinin N. D., Aksyonov D. A., Morozov A. V. et al. $A-TiPO_4$ as a Negative Electrode Material for Lithium-Ion Batteries // Inorg. Chem. 2021. Vol. 60(16). P. 12237–12246.

Научный руководитель — канд. хим. наук, проф. С. С. Федотов

УДК 544.6

**Гидротермальный синтез и исследование
электрохимических свойств серии твердых растворов
 α -Fe_{1-x}Cr_xPO₄, x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25, в качестве
катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов**

Б. А. Мацаев

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Сколковский институт науки и технологий, Москва

Цель данной работы — синтез и исследование электрохимических свойств серии твердых растворов α -Fe_{1-x}Cr_xPO₄ со структурой α -CrPO₄, полученного термическим разложением КТФ-NH₄Fe_{1-x}Cr_xPO₄F, x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25, в качестве катодных материалов для натрий-ионного аккумулятора [1, 2].

Серия твердых растворов α -Fe_{1-x}Cr_xPO₄ была синтезирована путем термического разложения прекурсора NH₄Fe_{1-x}Cr_xPO₄F, кристаллизующегося в структурном типе KTiOPO₄ (КТФ), родственном α -CrPO₄, в атмосфере O₂ при температуре 600 °С [3]. Элементный состав образцов определен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Морфология охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии. Частицы представляют собой агломераты эллипсоидной формы размером от 1 до 4 мкм.

По данным рентгеновской дифракции, соединения α -Fe_{1-x}Cr_xPO₄ изоструктурны α -CrPO₄. Наличие в данной системе протяженных каналов вдоль направлений [010] и [100] позволяет позиционировать α -Fe_{1-x}Cr_xPO₄ в качестве электродного материала для металл-ионных аккумуляторов. Измерение электрохимической активности углеродсодержащих композитов проводили методом гальваностатического циклирования в диапазоне потенциалов 2,0–4,2 В отн. А⁺/А при скорости циклирования С/10 в литиевой и натриевой системах. Показано, что композиты α -Fe_{0,8}Cr_{0,2}PO₄/С и α -Fe_{0,75}Cr_{0,25}PO₄/С обладают обратимой электрохимической активностью: достигаются значения удельной емкости в 94 и 90 мАч/г соответственно в литиевой ячейке и 72 и 78 мАч/г в натриевой ячейке.

В докладе будут подробно рассмотрены особенности методики синтеза фосфата железа, замещенного хромом, в модификации α -CrPO₄, электрохимические свойства α -Fe_{1-x}Cr_xPO₄, x = 0,2; 0,25, и приведено их сравнение.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 20-73-10248).

1. Attfield J. P., Sleight A. W., Cheetham A. K. Structure Determination of α -CrPO₄ from Powder Synchrotron X-ray Data // Nature. 1986. Vol. 322. P. 620–622.
2. Fedotov S. S., Samarin A. Sh., Nikitina V. A. et al. α -VPO 4: A Novel Many Monovalent Ion Intercalation Anode Material for Metal-Ion Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. Vol. 11. P. 12431–12440.

3. Bazan B., Mesa J. L. et al. Thermal Transformation of $(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{AsO}_4)\text{F}]$ Into the New Textural Porous Orthorhombic $\text{Fe}(\text{AsO}_4)$ Phase. Crystal Structures, Thermal Behavior, and Spectroscopic and Magnetic Properties // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 5249–5259.

Научный руководитель — канд. хим. наук, проф. С. С. Федотов

УДК 546.83; 546.55

Разделение бензола и циклогексана металл-органическими координационными полимерами с алициклическим лигандом

А. А. Овчинникова

Новосибирский государственный университет
Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

В промышленности циклогексан получают исключительно гидрированием бензола, но последующее их разделение является трудоемкой задачей из-за близких значений плотности и температуры кипения. Один из перспективных методов разделения бензола и циклогексана — селективная сорбция с помощью металл-органических координационных полимеров (МОКП). Пористые МОКП содержат полости варьируемых размера, формы и химического сродства, за счет чего возможно избирательное выделение нужного компонента из трудноразделимой смеси. Комбинирование различных органических лигандов с ионами металлов разной природы обеспечивает практически неограниченные возможности «дизайна» сорбента.

Ранее в литературе для МОКП $[Zn_4O(cdc)_3]$ (cdc^{2-} = кубан-1,4-дикарбоксилат) было показано, что C–H-связь алициклического остова лиганда является главным адсорбционным центром для молекулы бензола [1]. Этот факт открывает возможности построения эффективных сорбентов на основе легкодоступных насыщенных дикарбоновых кислот для выделения бензола.

В работе поставлена цель проверить предположение об эффективности адсорбции бензола координационными полимерами с алициклическими лигандами на большом круге объектов. Воспроизведен синтез и исследованы сорбционные свойства для пяти описанных в литературе МОКП на основе промышленно доступной *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты H_2chdc : $[Ga(OH)(chdc)]$ (**1**), $[Al(OH)(chdc)]$ (**2**), $[Ca(H_2O)_2(chdc)]$ (**3**), $[Zr_6O_4(OH)_4(chdc)_6]$ (**4**), $[Cu_2(chdc)_2]$ (**5**). Установлены высокие адсорбируемые объемы бензола для **4** и **5**. Изотермы сорбции бензола и циклогексана при 298 К показывают обратимость этих процессов, а селективность разделения $C_6H_6 : C_6H_{12}$ составляет около 4 : 1, что подтверждает выдвинутое нами предположение о перспективности использования насыщенных лигандов в координационных полимерах для промышленной очистки циклогексана и выделения бензола.

1. Macreadie L. K., Mensforth E. J., Babarao R. et al. CUB-5: A Contoured Aliphatic Pore Environment in a Cubic Framework with Potential for Benzene Separation Applications // J. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 141, № 9. P. 3828–3832.

Научный руководитель — канд. хим. наук П. А. Демаков

Синтез, строение и свойства кластерного комплекса $[\text{Mo}_6\text{I}_{12}(\text{taz})_2]$

К. Д. Подолец

Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена представляют большой интерес для исследователей благодаря яркой люминесценции и способности к обратимым электрохимическим превращениям [1]. Ядро таких кластеров состоит из октаэдра из атомов Мо, к каждой грани которого координировано по одному внутреннему мостиковому галогенидному лиганду. Дополнительно к каждому атому металла в ядре $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{2+}$ координировано по одному внешнему лиганду. Замена концевых лигандов на различные органические молекулы, такие как N-донорные лиганды, позволяет влиять на фотофизические и окислительно-восстановительные свойства кластеров [2].

В данной работе из прекурсора $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ сольвотермальным методом синтеза в ацетонитриле с 1,2,4-триазолом (taz) получен нейтральный кластер *цис*- $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{taz})_2\text{I}_4]$ с высоким выходом. Состав и строение полученного соединения подтверждены различными физико-химическими методами, включающими рентгеноструктурный и элементный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопию. Изучена растворимость полученного соединения в различных органических растворителях, а также характеристики люминесценции в твердом теле. Методом циклической вольтамперометрии показано, что соединение проявляет два последовательных обратимых лиганд-центрированных процесса восстановления, в то время как некоординированный 1,2,4-триазол не способен к электрохимическим превращениям в доступном окне потенциала. Отметим, что это первый пример селективного получения *цис*-изомера дизаменного кластерного комплекса с ядром $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{2+}$, содержащего протонный лиганд.

1. Maverick A. W., Gray H. B. Luminescence and Redox Photochemistry of the Molybdenum (II) Cluster $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ // J. Am. Chem. Soc. 1981. Т. 103, № 5. С. 1298–1300.
2. Méry D. et al. The Simple Hexapyridine Cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Py}_6][\text{OSO}_2\text{CF}_3]_4$ and Substituted Hexapyridine Clusters Including a Cluster-cored Polyolefin Dendrimer // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2005. Т. 631, № 13–14. С. 2746–2750.

Научный руководитель — А. А. Уланчиков

УДК 546.77

Новые смешанно-лигандные октаэдрические кластерные комплексы молибдена

М. В. Подурина

Новосибирский государственный университет

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена в общем виде можно представить следующим образом: $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^{2-}$, где X = Cl, Br, I (внутренние лиганды), L — внешние (апикальные) органические или неорганические лиганды. Благодаря яркой люминесценции в красной и ближней инфракрасной областях спектра и сопутствующей способности фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода эти соединения и материалы на их основе потенциально могут быть применимы в таких областях, как биовизуализация, фотодинамическая терапия, антибактериальная и противовирусная активность, катализ и многие другие. Однако большинство известных в настоящее время комплексов молибдена нерастворимы в воде или подвергаются гидролизу в водном растворе, что препятствует их применению в биологии или медицине.

В ходе данной работы путем взаимодействия соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ с цианидом натрия в метаноле при 120 °С получен октаэдрический смешанно-лигандный кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_4(\text{OMe})_2]$. Он растворим во многих органических растворителях и, что более важно, в воде. Также его особенность заключается в том, что это один из первых примеров кластерных соединений молибдена, которое не гидролизуется в водном растворе, благодаря чему потенциально может быть применимо в биологии и медицине.

Также показано, что при взаимодействии полученного кластерного аниона $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_4(\text{OMe})_2]^{2-}$ с цианатом натрия (NaOCN) и бензотриазолом (1H-ВТА) метилат-ионы замещаются на OCN⁻ и ВТА⁻ соответственно, в то время как цианидные лиганды остаются координированными к кластерному ядру. В результате чего были выделены новые смешанно-лигандные кластерные комплексы молибдена в виде солей $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_4(\text{OCN})_2]$ и $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_4(\text{ВТА})_2]$. Полученные соединения охарактеризованы различными физико-химическими методами.

Научный руководитель — А. С. Пронин

Подходы к получению фосфатов переходных металлов со структурой калий-титанил фосфата

А. Ш. Самарин

Сколковский институт науки и технологий, Москва

Каркасные соединения переходных металлов, обладающие ионной проводимостью, представляют интерес как электродные материалы и твердые электролиты для металл-ионных аккумуляторов. В частности, в 2010-х гг. был опубликован ряд работ, посвященных соединениям, кристаллизующимся в структурном типе калий-титанил фосфата (КТФ, KTiOPO_4): были продемонстрированы возможности их применения в качестве материалов металл-ионных аккумуляторов [1].

Во многих случаях морфология частиц оказывает значительное влияние на свойства материала. Для получения материалов с заданной морфологией может быть применен ряд методов. Одним из возможных методов синтеза является двухстадийный подход. В его рамках на первой стадии синтезируется соединение, содержащее катион аммония, например, сольвоотермальным методом. На второй проводят ионный обмен на необходимый катион щелочного металла с соответствующей солью. Упомянутый подход открывает новые возможности для получения ранее неизвестных соединений, в том числе метастабильных [1]. Вместе с тем на данный момент известно всего несколько соединений структурного типа КТФ, содержащих сравнительно большие катионы щелочных металлов, например рубидий.

Цель данной работы — синтез ранее неизвестных соединений структурного типа КТФ, а именно RbVPO_4X ($\text{X} = \text{O}, \text{F}$).

Фторидофосфат RbVPO_4F был получен в две стадии твердофазным методом. Новая модификация оксофосфата RbVOPO_4 синтезирована путем ионного обмена. В качестве исходного соединения использован NH_4VOPO_4 . Согласно данным рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии, образцы являются однофазными. Морфология частиц изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Для RbVPO_4F продемонстрирована возможность обратимой де/интеркаляции ионов K^+ , Rb^+ , что является первым примером электрохимической активности полианионных соединений по отношению к ионам Rb^+ . В докладе будут подробно обсуждены причины выбора соответствующих синтетических подходов, особенности каждой из стадий синтеза, а также проанализированы кристаллические структуры родственных соединений и фосфатов со структурой КТФ.

1. Fedotov S. S., Samarina A. Sh., Antipov E. V. KTiOPO_4 -Structured Electrode Materials for Metal-Ion Batteries: A Review // J. Power Sources. 2020. Vol. 480. P. 228840.

Научный руководитель — канд. хим. наук, ст. преподаватель С. С. Федотов

УДК 546.05

Комплексы Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pd(II) с аминоксимами – производными природных терпенов

К. Д. Сизинцева

Новосибирский государственный университет
Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Координационные соединения переходных металлов с лигандами, синтезированными на основе природных химически модифицированных терпенов, интересны как перспективные флуоресцентные материалы и биологически активные вещества.

Получены соединения: $[ML^1Cl_2]$ ($M = Cu, Zn, Cd$) (**1–3**), $[PdL^1Cl]Cl \cdot H_2O$ (**4**), $[CdL^2Cl_2]$ (**6**), $Zn_2L^2Cl_2$ (**7**), PdL^2Cl_2 (**8**), где L^1 — лиганд, содержащий карбоцикл лимонена, аминную, оксимную группы и пиридиновый цикл (Py), а L^2 , в отличие от L^1 , вместо аминной группы содержит объемный заместитель — морфолиновый цикл.

По данным РСА, молекулярные, одноядерные комплексы **1–3**, **6** обладают подобным строением. Ион M^{2+} имеет тригонально-бипирамидальное окружение за счет 3 атомов N и 2 атомов Cl ($KЧ = 5$). Лиганды — тридентатно-циклические. Выводы о строении комплексов **4** и **8** сделаны на основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопии. Соотношение металл : лиганд в комплексе **4** равно 1 : 1, а в соединении **8** — 1 : 2, L^1 является тридентатно-циклическим, L^2 — монодентатным лигандами. Соединение **4**, вероятно, обладает ионным строением, состоит из комплексного катиона $[PdL^1Cl]^+$ и аниона Cl^- . Координационный полиэдр N_3Cl — плоский квадрат. В состав комплекса **8** входят 2 молекулы лиганда. Комплекс **8** имеет молекулярное плоско-квадратное строение. В координационную сферу иона Pd^{2+} входят 2 атома N от двух монодентатных лигандов L^2 и 2 атома Cl.

Квантово-химические расчеты показали два типа электронных переходов в спектрах комплексов **2** и **3**: перенос заряда с атомов Cl на Py и внутрелигандные $\pi-\pi^*$ переходы.

L^1 , L^2 и комплексы Zn, Cd проявили люминесценцию, зависящую от длины волны возбуждения. Времена жизни находятся в наносекундном диапазоне, что соответствует флуоресценции. Квантовые выходы люминесценции комплексов достигают 21 %.

Проведенное исследование показало перспективность дальнейших работ по синтезу люминесцирующих комплексов с лигандами на основе природных терпенов.

Научный руководитель — канд. хим. наук Т. Е. Кокина

**Формирование каталитически активных наночастиц
при термическом разложении хлороплатината(II)
и хлороплатината(IV) серебра**

П. С. Смирнов

Новосибирский государственный университет
Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Сплавы на основе серебра и платины, благодаря положительному синергетическому эффекту, проявляют повышенную каталитическую активность по сравнению с монометаллическими катализаторами. Тонкие пленки AgPt потенциально могут быть использованы для мониторинга загрязнения окружающей среды, качества пищевых продуктов и медицинских приложений [1].

Цель работы — изучение термического разложения солей $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_6]$ в инертной и восстановительной атмосферах с целью получения твердых растворов в системе «серебро — платина», а также исследование каталитической активности продуктов термодеструкции комплексных солей в реакции полного и преимущественного окисления СО.

Соли $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_6]$ были синтезированы путем смешения водных растворов AgNO_3 и $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ или $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ соответственно. Изучение термического разложения солей $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_6]$ проводилось с использованием термогравиметрического анализа, рентгенофазового анализа (РФА), а также РФА *in situ*.

Разложение солей в инертной атмосфере приводит к образованию металлической платины и AgCl. При температуре 358 °С для $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4]$ наблюдается поглощение тепла, что связано с реакцией диспропорционирования:



Разложение солей в восстановительной атмосфере протекает в два этапа. На первом этапе происходит разложение исходной соли с образованием Pt и AgCl, а на втором — восстановление серебра и образование однофазного твердого раствора $\text{Ag}_{0,67}\text{Pt}_{0,33}$. Данный твердый раствор исследован в реакции полного и преимущественного окисления СО.

В реакции полного окисления СО катализатор показал повышенную активность, по сравнению с монометаллическими катализаторами. В реакции преимущественного окисления СО твердый раствор показал наибольшую конверсию СО и селективность при температуре 100 °С.

1. Bakar N. A. et al. Optimum Growth Time in AgPt Nanofern Preparation for Enhancement of Surface-Enhanced Raman Scattering Intensity // Adv. Nat. Sci.: Nanoscience Nanotechnology. 2018. Т. 9, № 4. С. 045012.

Научный руководитель — канд. хим. наук Е. Ю. Филатов

УДК 536.46

Исследование порошковых материалов, полученных литьем и последующей механической активацией

С. Д. Соколов, И. Л. Синкина, В. Д. Мирошкина

Томский государственный университет

В настоящий момент актуальной задачей является разработка новых и модификация существующих высокоэнергетических материалов (ВЭМ) с высокими энергетическими характеристиками для применения в составах ракетных топлив, взрывчатых веществ, пиротехнических составах и др. Металлические порошки с высокой теплотой сгорания представляют большой интерес в качестве реакционноспособного материала, способного существенно влиять на энергетические характеристики конечного изделия.

Дефицитность, стоимость, экологичность продуктов сгорания, скорость горения и теплота сгорания являются важнейшими параметрами при выборе порошков для применения в составах ВЭМ. Самым эффективным и широко исследуемым является порошок алюминия. Это связано с высокой плотностью энергии, относительно низкой токсичностью, низкой стоимостью и большими запасами в земной коре. Алюминий и соединения на его основе (Al-Mg, Al-Zr и др.) являются перспективными и широко исследуемыми материалами для применения в составах ВЭМ.

В данной работе порошковые материалы систем Al-Mg и Al-Zr получены прямым сплавлением технически чистых слитков, разливкой в кристаллизатор и последующей механической активацией в планетарной мельнице.

Обнаружено, что порошковые материалы исследуемых систем, полученные прямым сплавлением с последующей механической активацией в планетарной мельнице, состоят из следующих фаз: Al-Mg представлен хрупкой интерметаллической фазой $Al_{12}Mg_{17}$ (100 %), а Al-Zr — фазой Al_2Zr_3 (100 %). Порошковые материалы представлены отдельными частицами угловатой формы, что характерно для материалов, полученных механической активацией. Исследование дисперсности порошковых материалов показало, что после 200 мин механической активации в планетарной мельнице порошок Al-Mg имеет средний размер частиц 29 мкм, а порошок Al-Zr — значительно меньший размер частиц, равный 2 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № FSWM-2020-0028.

Научный руководитель — д-р физ.-мат. наук, проф. А. Б. Ворожцов

Синтез комплексного соединения железа (III) с цефуруксимом

В. П. Троцкий, Т. Ю. Иваненко

Сибирский федеральный университет, Красноярск

Цефуруксим — это цефалоспориновый антибиотик второго поколения, имеющий состав $C_{16}H_{16}N_4O_8S$. Цефуруксим представляет собой антибиотик широкого спектра действия, который используется для лечения и профилактики ряда бактериальных инфекций. Бактерицидное действие цефуруксима связано с нарушением образования клеточной стенки бактерий.

Несмотря на то что цефуруксим эффективен против множества грамотрицательных и грамположительных бактерий, его эффективность может снизиться из-за повышения устойчивости бактерий. Резистентность может быть повышена путем синтеза новых комплексов антибиотика с ионами металлов. Железо является биометаллом и необходимо для нормального функционирования организма. Поэтому важно получение комплексных соединений лекарственных препаратов на его основе.

Цель работы — получение комплекса цефуруксима с железом(III) и изучение его свойств.

При взаимодействии натриевой соли цефуруксима и хлорида железа(III) в мольном соотношении $M : L = 1 : 3$ и $pH = 5$ получено соединение светло-коричневого цвета. Соединение растворимо в воде и ДМСО.

Соединение охарактеризовано методами химического, рентгенофазового, термического анализа, а также ЭПР-, ИК-спектроскопии. По совокупности результатов анализов соединению приписан состав $[Fe(Cefur)_3] \cdot 2H_2O$.

Изучено термическое поведение соединения в интервале температур 273–773 К. Результаты термического анализа позволили предположить наличие двух молекул кристаллизационной воды в соединении. Также определены эндоэффекты при 135, 180 и 224 °С.

Для установления способов координации цефуруксима к Fe(III) сопоставлены ИК-спектры $NaCefur$ и комплексной соли. Эти данные позволили предположить, что в образовании связи между цефуруксимом и ионом Fe(III) участвуют атом кислорода β -лактамной группы и атом кислорода карбоксильной группы.

Результаты ЭПР указывают на образование низкосимметричного комплекса с ромбической анизотропией и октаэдрической структурой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-43-240007.

Научный руководитель — канд. хим. наук, доц. Г. В. Новикова

УДК 546.66

**Синтез и исследование комплексных соединений лантаноидов(III)
с моно- и бисфосфиноксидами, содержащими фрагменты
азотистых гетероциклов**

К. М. Ыжикова

Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Фосфиноксиды (ФО) — перспективные лиганды для синтеза комплексов лантаноидов (Ln) благодаря их сильной координационной способности к Ln^{3+} и привлекательным люминесцентным свойствам комплексов на их основе. С помощью модификации ФО можно оптимизировать фотофизические свойства комплексов. В частности, введение азогетероцикла в ФО — многообещающий подход для получения N,O-донорных лигандов, способных привести к комплексам с улучшенными люминесцентными свойствами за счет большей структурной жесткости координационного окружения иона Ln^{3+} .

В рамках данного исследования получены и исследованы комплексные соединения Eu(III) и Tb(III) с ФО, содержащими различные азогетероциклы. Синтезированы одноядерные комплексы с дифенил(пиразин-2-ил)фосфиноксидом (L^1) $[\text{Ln}(L^1)_3(\text{NO}_3)_3] \cdot 0,5L \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, в которых ФО выполняет монодентатную функцию через группу $\text{P} = \text{O}$, а NO_3^- -группы координируются бидентатно-хелатным способом (координационный полиэдр (КП) O_8). Получены одноядерные $[\text{Eu}(L^2)_2(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{Tb}(L^2)_2(\text{MeOH})(\text{NO}_3)_3]$ с дифенил(пиримидин-2-ил)фосфиноксидом (L^2), имеющим бидентатно-хелатную и монодентатную функции соответственно, приводя к образованию КП N_2O_8 для Eu и O_9 для Tb. В результате частичного гидролиза пиримидин-4,6-диилбис(дифенилфосфиноксида) (L^3) в сольвотермических условиях образуются двухъядерные комплексы $[\text{Ln}_2(L^3)_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})_2)_2(\text{NO}_3)_4]$, в которых 2 атома Ln связаны между собой четырьмя мостиковыми лигандами: двумя бидентатно-мостиковыми L^3 (координация через $\text{P} = \text{O}$) и двумя мостиковыми ионами $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})_2^-$ (КП O_8). Получены одномерные координационные полимеры $[\text{Ln}(L^4)_{1,5}(\text{NO}_3)_3]_n$ (L^4 = пиридазин-3,6-диилбис(дифенилфосфиноксида)), в которых можно выделить двухъядерные фрагменты, где атомы Ln, окруженные ионами NO_3^- , связаны двумя бидентатно-мостиковыми L^4 , при этом двухъядерные фрагменты объединены в цепочку одной молекулой L^4 (КП O_9).

Найдено, что полученные комплексы проявляют металл-центрированную фотолюминесценцию в видимой области спектра в твердой фазе при 300 К. Проведен анализ спектров люминесценции, оценены квантовые выходы люминесценции и сделаны выводы о влиянии состава и структуры комплексов на их люминесцентные свойства.

Научный руководитель — канд. хим. наук Ю. А. Брылева

Металл-органические координационные полимеры РЗЭ(III) с лигандами тиофенового ряда

Ю. А. Юдина

Новосибирский государственный университет

Тиофенсодержащие лиганды содержат электронодонорные полярные гетероциклы, способные эффективно поглощать и передавать энергию излучения в оптическом диапазоне, что делает их эффективными сенситизаторами. Наличие поляризуемого атома серы в таком лиганде приводит к улучшению сорбционных характеристик пористого координационного полимера.

Координационные соединения f-элементов занимают особое место среди люминесцентных материалов. Катионы лантаноидов демонстрируют уникальную узкополосную эмиссию, положение полос которой слабо зависит от природы лигандов. Комбинирование катионов РЗЭ(III) с лигандами тиофенового ряда является способом получения материалов с ценными сорбционными и люминесцентными свойствами.

Цель работы — синтез и исследование МОКП на основе линейных лигандов тиофенового ряда тиено[3,2b]тиофендикарбоновой (*транс*-H₂ttdc) и тиено[2,3b]тиофендикарбоновой (*цис*-H₂ttdc) кислот и ионов РЗЭ(III), перспективных для люминесцентных приложений. Установлены кристаллические структуры пяти новых соединений: [Tb₂(DMF)₄(*цис*-ttdc)₃]·2,5DMF (1); [Ln₂(DMF)₄(*транс*-ttdc)₃]·4DMF (Ln³⁺ = Y³⁺ (2), La³⁺ (3), Tb³⁺ (4)); [Lu₂(H₂O)₂(*транс*-ttdc)₃]·4DMF (5). Соединения получены в чистом виде и охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного и термогравиметрического анализа.

Для соединений 2–5 выявлена голубая лиганд-центрированная эмиссия при $\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм в твердом теле и в суспензиях. Для соединения тербия(III) 4 исследовался люминесцентный отклик на различные донорные и акцепторные молекулы. В результате выявлено тушение эмиссии 4 коричневым альдегидом и хинолином в разбавленных растворах. Полученные данные позволяют считать охарактеризованную серию тиено-тиофендикарбоксилатов РЗЭ(III) перспективной в люминесцентных и сенсорных приложениях.

1. Демаков П. А., Рядун А. А., Самсоненко Д. Г. и др. Структура и люминесцентные свойства металл-органических координационных полимеров европия(III) с лигандами тиофенового ряда // Журн. структ. хим. 2020. Т. 61, № 12. С. 2072.

Научный руководитель — канд. хим. наук П. А. Демаков

УДК 546.96

Синтез и физико-химическое исследование комплексов рутения(II) с производными 2,2'-бипиридина

И. И. Юшин

Новосибирский государственный университет
Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Комплексы рутения(II) с производными бипиридина, благодаря своим уникальным фотофизическим и фотохимическим свойствам, находят применение в супрамолекулярной и бионеорганической химии. Например, взаимодействие таких комплексов с ДНК/РНК часто приводит к образованию ковалентных и/или нековалентных аддуктов, прекращению реакций матричного синтеза и, как следствие, гибели клетки. Поэтому бипиридинные комплексы Ru(II) являются перспективными соединениями для их использования в терапии рака. Существует немало комплексов рутения, проявляющих противоопухолевую активность как *in vitro*, так и *in vivo*, например: NAMI, KP1019, RARPA, RAED. Однако подавляющее большинство известных соединений обладает низкой избирательностью и серьезными побочными эффектами.

Проникновение сквозь клеточную мембрану является одной из ключевых проблем использования лекарственных препаратов. Варьируя значения абсолютного ионного заряда, размер и структуру лигандов, например введением функциональных заместителей в 4,4'- или другие положения колец бипиридина, и изменяя липофильные свойства лиганда, можно контролировать степень проникновения вещества в клетку, тем самым опосредованно влиять на избирательность цитотоксичности.

В данной работе изучалось взаимодействие комплекса $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ с производными бипиридина ($L = 4,4'$ -ди-трет-бутил-2,2'-бипиридин (dbbpy), 4,4'-ди-н-нонил-2,2'-бипиридин (dnbpy)). Эти реакции приводят к образованию нейтральных комплексов состава $[\text{Ru}(L)(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$.

Полученные соединения были охарактеризованы набором физико-химических методов (ЯМР-, ИК-спектроскопия, ESI-MS, элементный анализ и квантово-химические расчеты). Для комплекса $[\text{Ru}(\text{dbbpy})(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$ определена кристаллическая структура методом РСА.

Дальнейшие исследования свойств полученных координационных соединений, в том числе биологической активности, продолжаются.

Научный руководитель — канд. хим. наук Ю. А. Ларичева

Синтез и фотоиндуцированные превращения нитро-нитрозокомплексов рутения с N-донорными гетероциклами

И. А. Яковлев

Новосибирский государственный университет

Противораковая активность комплексов рутения начала активно исследоваться в начале нового тысячелетия и на данный момент представляет собой актуальную тему исследований [1]. При этом нитрозокомплексы рутения представляют собой системы, способные контролируемо под воздействием светового излучения отщеплять высокоактивную частицу NO, являющуюся медиатором множества биологических процессов, что может быть применимо в фотодинамической терапии.

В данной работе синтезирован ряд нитрозокомплексов рутения вида $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{L}_2)\text{OH}]$, где L = N-донорные гетероциклы, такие как метиловый и этиловый эфиры никотиновой кислоты, метиловый эфир изоникотиновой кислоты и бензимидазол. Новые комплексные соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа, методами ИК-спектроскопии, РФА, РСА.

Фотоиндуцированные превращения растворов соединений при облучении светом с длинами волн 445 и 532 нм исследовались с помощью ИК- и UV/Vis-спектроскопии. В случае облучения с длиной волны 445 нм квантовые выходы процессов составили $\approx 2\%$. Показано, что в процессе фотолиза происходит отщепление частицы NO, что подтвердилось методом ЭПР с использованием спиновой ловушки. Дополнительно в твердом теле методом ИК-спектроскопии показана генерация связевых изомеров нитрозогруппы и определена их термическая стабильность.

1. Lee S.Y., Kim C.Y., Nam T.G. Ruthenium Complexes as Anticancer Agents: A Brief History and Perspectives // Drug Des., Dev. Therapy. Dove Med. Press Ltd. 2020. Vol. 14. P. 5375–5392.

Научный руководитель — д-р хим. наук, доц. Г. А. Костин

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547

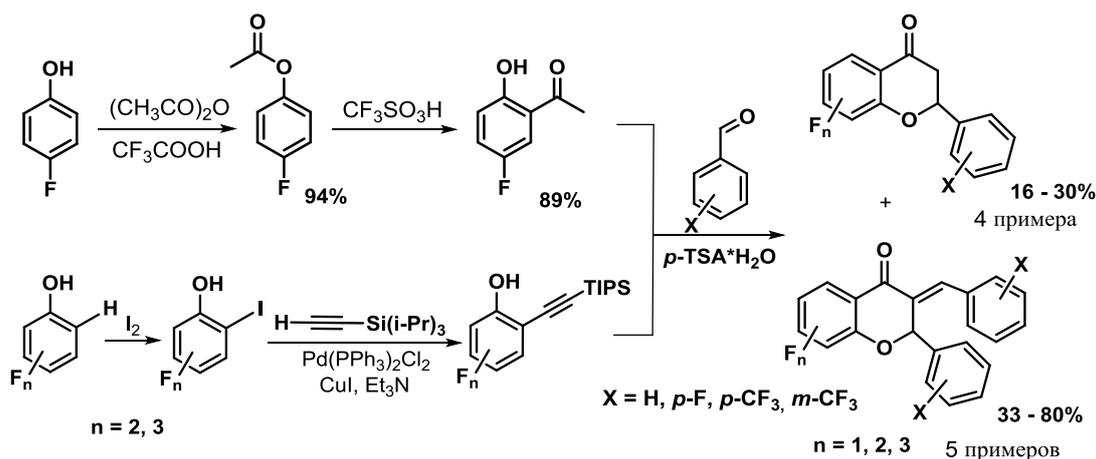
Разработка подходов к получению фторсодержащих производных 2-арилхроман-4-онов

J. Wang

Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирский государственный университет

Кислородсодержащие гетероциклы, в частности производные хромона, известны как привилегированные каркасы, широко используемые в создании лекарств. Введение атомов фтора в соединения с потенциальной биологической активностью, как правило, модулирует их фармакокинетические и липофильные свойства. Цель исследования — изучение трансформации фторированных *орто*-*H*-фенолов в производные 2-арилхроман-4-онов. При этом на финальной стадии взаимодействия с бензальдегидом в присутствии моногидрата *para*-толуолсульфокислоты (*p*-TSA*H₂O) могут быть задействованы как сами *орто*-гидроксиацетофеноны, так и их предшественники — [(триизопропил)силилэтинил]фенолы [1].

Получаемые в результате превращения структуры, содержащие хромоновый остов, отличаются числом и расположением атомов фтора. Они будут подвергнуты первичному скринингу на наличие цитотоксической и противовирусной активности.



1. Politanskaya L. et al. Synthesis of polyfluorinated *o*-hydroxyacetophenones — convenient precursors of 3-benzylidene-2-phenylchroman-4-ones // J. Fluorine Chem. 2020. Vol. 229. P. 109435.

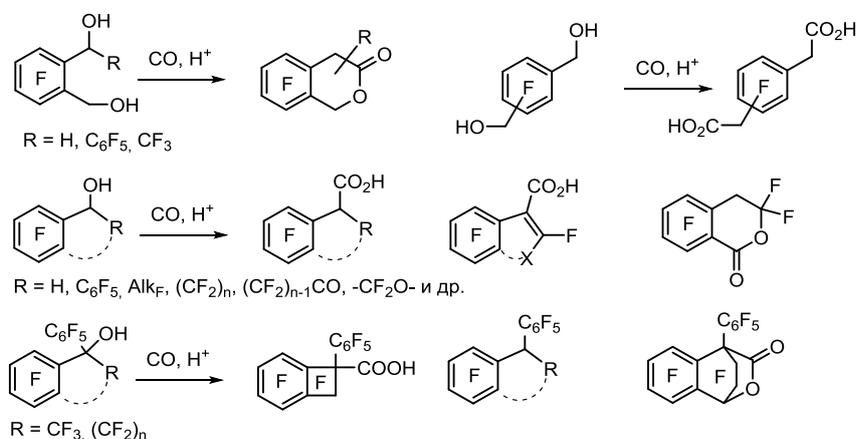
Научный руководитель — канд. хим. наук Л. В. Политанская

Превращения моно- и дигидроксипроизводных полифторированных алкилароматических соединений в реакции с СО в среде суперкислот

С. Ван

Новосибирский государственный университет
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Ранее была показана возможность карбонилирования пер- и полифторированных соединений в системе CO/SbF_5 на примере бензоциклоалкенов. Нами получен ряд моно- и дигидроксипроизводных полифторированных алкилбензолов и бензоциклоалкенов, содержащих OH -группы в бензильных положениях, и изучено их взаимодействие с CO в присутствии суперкислот ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$, $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$). Показано, что в зависимости от структуры субстрата возможно как присоединение CO с образованием после гидролиза реакционной массы моно- и дикарбоновых, так и образование лактонов при орто-расположении взаимодействующих групп в диоле. В отличие от первичных и вторичных спиртов, при карбонилировании третичных диарилалканолов полная конверсия не достигается, а образующиеся карбоновые кислоты легко декарбоксилируются после гидролиза реакционной массы. Для вторичных спиртов с перфторалкильным заместителем присоединение CO может сопровождаться элиминированием HF с образованием α,β -непредельных или арилкарбоновых кислот, вклад этого процесса определяется структурой субстрата и условиями реакции. В ряде случаев наряду с карбонилированием наблюдалось замещение атомов фтора бензильной CF_2 -группы с превращением ее в карбонильной группы или образованием цикла лактона. Карбонилирование моно- и дигидроксипроизводных бензоциклобутенов, как правило, приводит к продуктам раскрытия четырехчленного цикла, также возможно образование полициклических продуктов скелетных превращений.



Научный руководитель — канд. хим. наук Я. В. Зонов

УДК 547-314

Разработка подходов к синтезу C(13)- и C(15)-1,2,3-триазилилзамещенных производных сесквитерпеновых лактонов

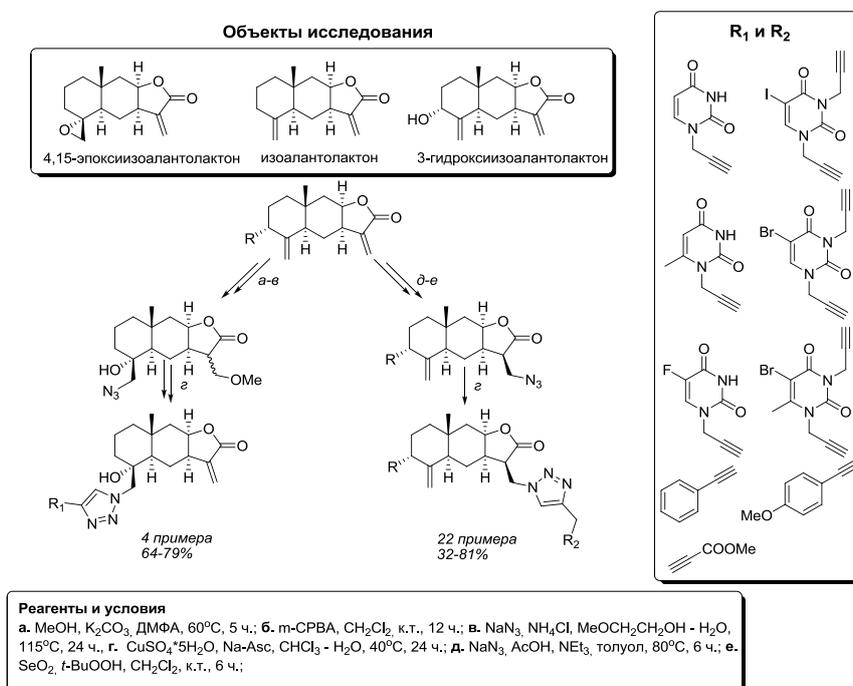
Д. О. Васильева

Новосибирский государственный университет
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

В настоящей работе предложен подход к синтезу C(13)- и C(15)-1,2,3-триазилилзамещенных эудесманолидов с помощью Cu-катализируемой реакции азид-алкин циклоприсоединения (CuAAC) 13- и 15-азидоэудесманолидов с терминальными ацетиленами.

Изучена реакция метиленлактонов с гидразойной кислотой, показано влияние растворителя и условий реакции на состав и выходы продуктов, разработан селективный метод синтеза (11*R*)-13-азидоэудесман-8β,12-олидов. Посредством CuAAC реакции 13-азидоэудесманолидов с N¹-(пропинил)- и N¹,N³-(дипропинил)пиримидиндионами синтезирована библиотека (11*R*)-13-(1*H*-1,2,3-триазилил)эудесман-8β,12-олидов.

На основе эпоксида предложен подход к синтезу (11*R*)-15-азидо-4-гидроксиэудесман-8β,12-олида, из которого получен ряд C(15)-1,2,3-триазилилзамещенных эудесма-11(13)-ен-8α,12-олидов с хорошими выходами. Состав и строение полученных соединений подтверждены данными масс-спектра высокого разрешения, а также ЯМР ¹H и ¹³C.



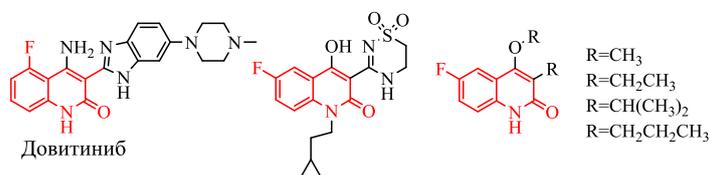
Научный руководитель — канд. хим. наук С. С. Патрушев

Бромирование монофторсодержащих в бензольном кольце хинолин-2-онов

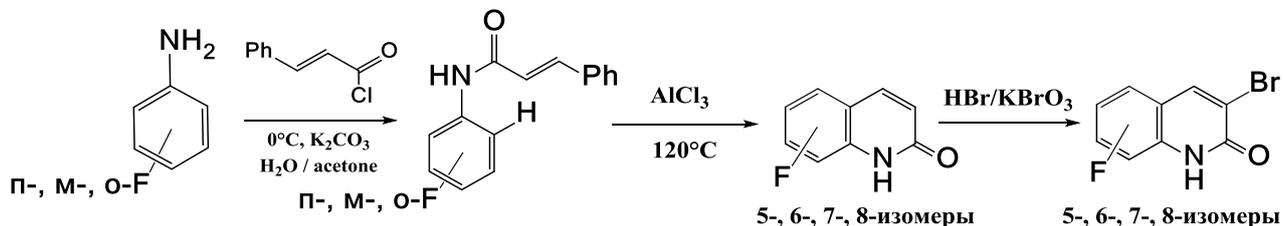
Ф.К. Верхов

Новосибирский государственный университет
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Соединения, содержащие фрагмент хинолин-2-она и обладающие широким спектром биологической активности как лекарственные средства, активно изучаются в последнее десятилетие. Наличие атомов галогена (фтор, бром) может оказывать специфическое влияние на физиологическую активность и позволяет вводить хинолоновый остов в более сложные молекулы. Фрагмент хинолин-2-она, содержащего атом фтора в бензольном кольце, входит в структуры соединений, обладающих противораковой активностью. Довитиниб — препарат, препятствующий размножению и выживанию раковых клеток. Соединения, содержащие фрагмент 6-фторхинолин-2-она, демонстрируют противовирусную активность против ВИЧ-инфекции и антибактериальную активность, в том числе против бактерий, устойчивых к антибиотикам, на основе 6-фторхинолин-4-она.



Ранее в нашей лаборатории было изучено бромирование хинолин-2-онов, содержащих от двух до четырех атомов фтора в бензольном фрагменте [1]. Цель работы — получение на основе монофторированных хинолин-2-онов их бромпроизводных удобных органических синтонов для последующих модификаций.



1. Калижникова Е. Е, Селиванова Г. А. Синтез N-метилпроизводных фторированных бромсодержащих хинолин-2-онов // Сб. материалов VII Междунар. рос.-каз. науч.-практ. конф. «Химические технологии функциональных материалов». Новосибирск, 2021. С. 173–176.

Научный руководитель — канд. хим. наук, доц. Г. А. Селиванова

УДК 547.539.1

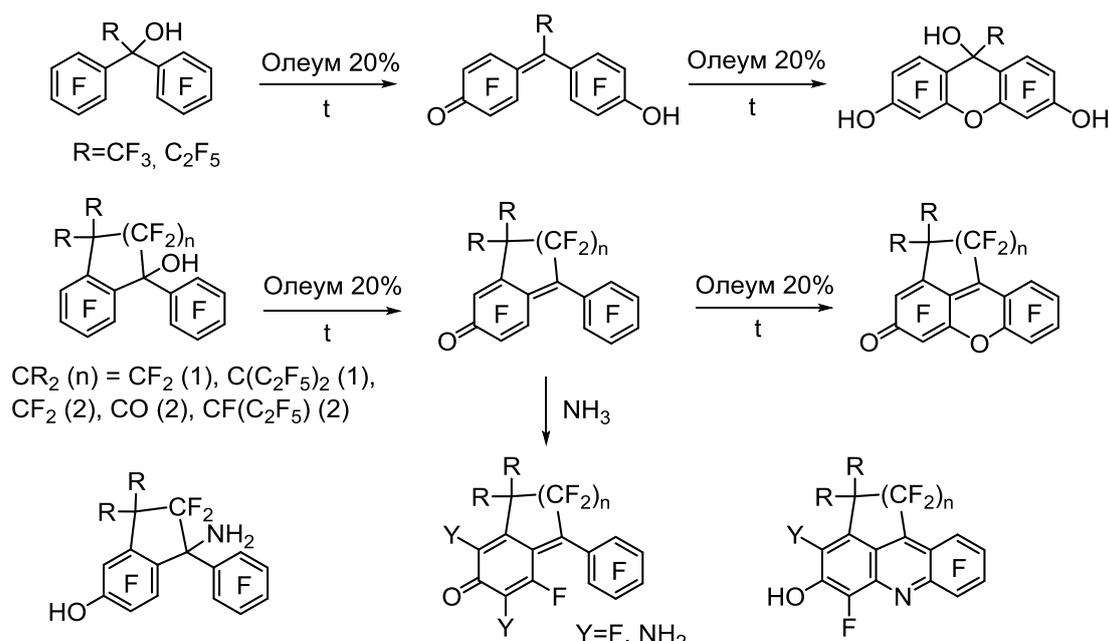
**Синтез *n*-хинометидов и ксантенов
из полифтор-1,1-диарилалкан-1-олов в реакции с олеумом
и взаимодействие ряда полученных *n*-хинометидов с аммиаком**

Д. С. Голохвастова

Новосибирский государственный университет
Новосибирский институт органической химии
им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

Полифторированные 1,1-дифенилалкан-1-олы и 1-фенилбензоциклоалкен-1-олы в реакции с олеумом претерпевают замещение атомов фтора в ароматическом кольце, в результате чего селективно получают соответствующие *n*-хинометидные производные. В ряде случаев под действием олеума возможно их последующее превращение в производные ксантена за счет внутримолекулярной гетероциклизации продуктов дальнейшего замещения атомов фтора.

Изучено поведение ряда синтезированных *n*-хинометидных производных 1-фенилбензоциклоалкен-1-олов в реакции с аммиаком, которая может приводить как к продуктам присоединения аммиака, так и к продуктам замещения атомов фтора в хинометидном фрагменте. Обнаружено влияние размера алифатического цикла и заместителей в нем, а также растворителя на направление реакции. Кроме того, показана возможность внутримолекулярной гетероциклизации с образованием тетрациклических продуктов с акридиновым фрагментом в структуре.



Научный руководитель — канд. хим. наук Я. В. Зонов

Фуразано[3,4-*b*]пиразины в дизайне магнитноактивных соединений

Д. Е. Еранов

Международный томографический центр, Новосибирск

Стабильные органические радикалы являются многообещающими строительными блоками для многофункциональных молекулярных магнетиков и конструирования различных устройств. К настоящему времени получено большое количество магнитно-активных соединений на основе радикалов и переходных металлов [1]. В то же время количество примеров чисто органических магнитов крайне мало, а их температуры магнитного упорядочения не превышают нескольких кельвинов. Тем не менее они остаются весьма перспективным классом потенциальных материалов за счет комбинации свойств типичных органических соединений (такие как легкость, растворимость, биосовместимость и высокое сопротивление) и классических магнитов [2].

Недавно было синтезировано семейство высокостабильных парамагнитных органических солей $M(L^{\cdot-})(H_2O)_n$ ($M = Li, Na, K, Rb, NH_4$), среди которых был обнаружен первый пример органического магнита на основе высокоазотистого каркаса из пирозин-конденсированных фуразанов $Na(L^{\cdot-})(H_2O)_3$ [3].

Этот результат стал отправной точкой для поиска новых стабильных радикалов на основе фуразано[3,4-*b*]пиразина, обладающих потенциалом в области дизайна магнитноактивных соединений, что и послужило целью настоящей работы.

К настоящему времени удалось синтезировать часть необходимых прекурсоров, среди которых 5,6-бис(1-метилгидразинил)фуразано[3,4-*b*]пиразин, и показать его принципиальную способность к конденсации, что позволило выделить один из предшественников целевых радикалов. Также успешно выделен новый плоский предшественник радикала на основе фуразанопиразина.

1. Ovcharenko V.I., Sagdeev R. Z. Molecular ferromagnets // Russ. Chem. Rev. 1999. Vol. 68, № 5. P. 345–363.
2. Veciana J. et al. Organic Magnetic Materials // Mol. Magn.: Mol. Assemblies Devices. NATO ASI Ser. (Ser. E: Appl. Sci.). Springer, Dordrecht, 1996. Vol. 321.
3. Ovcharenko V.I. et al. Novel Organic Magnet Derived from Pyrazine-Fused Furazans // Mendeleev Commun. 2021. Vol. 31, № 6. P. 784–788.

Научный руководитель — канд. хим. наук С. Е. Толстикова

УДК 547.9

Синтез бензилоксифенилпропановых кислот, содержащих бициклический терпеновый фрагмент, как потенциальных гипогликемических агентов

О. А. Жупикова

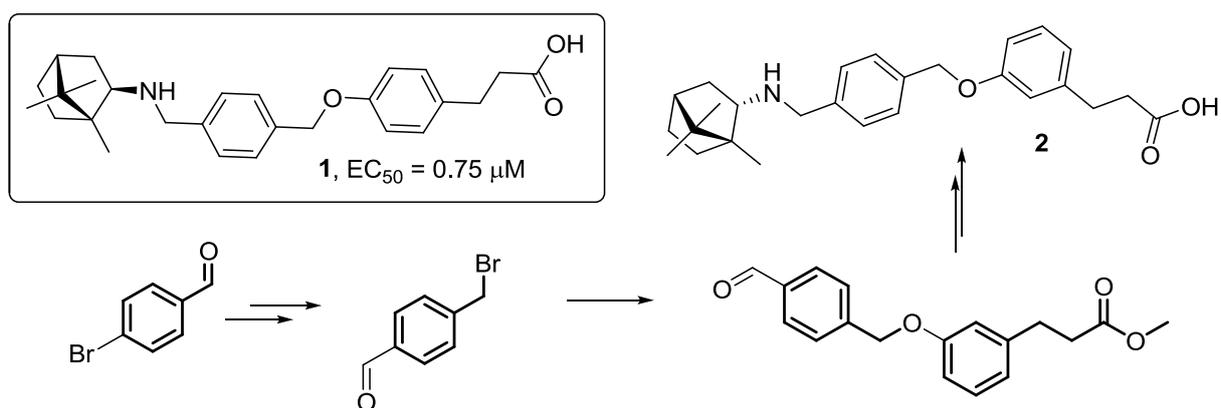
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирский государственный университет

Сахарный диабет 2-го типа (СД2) представляет собой прогрессирующее хроническое заболевание, обусловленное резистентностью организма к действию инсулина. Несмотря на наличие множества препаратов, представленных на рынке, поиск новых противодиабетических агентов является актуальной задачей.

Одной из перспективных мишеней для терапии СД2 является рецептор свободных жирных кислот-1 (*Free fatty acid receptor*, FFA1), активация которого приводит к дозозависимому увеличению секреции инсулина.

Ранее было показано, что соединение **1** является агонистом рецептора FFA1, проявляя активность по отношению к рецептору в субмикромольной концентрации в тестах *in vitro*, а также обладая гипогликемическим эффектом в тестах *in vivo* на мышах [1].

Нами предложен новый подход к синтезу структурных аналогов соединения **1**. Предложенный подход был использован для синтеза потенциального агониста рецептора FFA1 **2**, отличающегося от ранее синтезированного соединения **1** расположением заместителей в кольце гидроксифенилпропановой кислоты, а также конфигурацией хирального центра при атоме С-2 в борнильном остове.



1. Kuranov S. O. et al. Exploring Bulky Natural and Natural-Like Periphery in the Design of P-(Benzyloxy) Phenylpropionic Acid Agonists of Free Fatty Acid Receptor 1 (GPR40) // *Bioorg. Chem.* 2020. T. 99. P. 103830.

Научный руководитель — канд. хим. наук С. О. Куранов

**Синтез производных диффрактаевой кислоты
в качестве новых агентов,
активных в отношении респираторно-синцитиального вируса**

Д. Ю. Исмангулова

Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирский государственный университет

Диффрактаевая кислота является вторичным метаболитом лишайников и относится к классу депсидов. Нами разработан способ выделения диффрактаевой кислоты из воздушно-сухого сырья смеси лишайников рода *Usnea*. Известно, что диффрактаевая кислота проявляет умеренные антибактериальные и инсектицидные свойства, антиульцерогенную и гепатопротекторную активности. В литературе ранее не были описаны противовирусные свойства диффрактаевой кислоты.

Тестирование в Институте гриппа Минздрав РФ на способность ингибировать размножение респираторно-синцитиального вируса (РСВ) *in vitro* выявило, что диффрактаевая кислота обладает существенной противовирусной активностью. В настоящее время респираторно-синцитиальная инфекция является широко распространенным по всему миру заболеванием, которое наиболее тяжело протекает у детей младшего возраста, приводя к серьезным осложнениям, а нередко и к летальному исходу [1]. Средств для специфической этиотропной терапии РСВ-вирусной инфекции не существует.

Известно очень небольшое количество производных диффрактаевой кислоты. Однако имеющиеся в молекуле диффрактаевой кислоты функциональные группы позволяют планировать широкий ряд трансформаций.

В данной работе получены новые производные диффрактаевой кислоты для тестирования их анти-РСВ активности. Синтезированы серии простых и сложных эфиров, амидов диффрактаевой кислоты, содержащих фармакофорные в отношении РСВ фрагменты, а также ряд производных, полученных трансформацией карбоксильной группы в гетероциклические фрагменты.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 21-13-00026).

1. Lozano R., Naghavi M., Foreman K. et al. Global and Regional Mortality from 235 Causes of Death for 20 Age Groups in 1990 and 2010: A Systematic Analysis for the Global Burden of Disease Study 2010 // *Lancet*. 2012. Vol. 380, № 9859. P. 2095–2128.

Научный руководитель — д-р хим. наук О. А. Лузина

УДК 547

Синтез пино-[1,2,4]триазол[4,3- α] пиримидинов из оксима пинокарвона и 1,2,4-триазол-5-аминов

Б. Э. Ковтун

Новосибирский государственный университет

Хиральные пиридины, где хиральность вызвана терпенами, являются реагентами для синтеза различных комплексов, которые, в свою очередь, являются стереоселективными катализаторами в различных реакциях, например восстановления кетонов [1] или двойной связи [2].

Ранее в нашей лаборатории уже был получен ряд соединений, в которых пинен был конденсирован с гетероциклическими фрагментами, в том числе пиридинами, пирозолопиридинами и пиримидинами. Оказалось, что пинопиразолопиридины хорошо образуют комплексы с редкоземельными металлами. Поэтому перед нами стояла задача синтеза пинопиримидинтриазолов как дальнейшего развития успешной группы лигандов.

В единственной работе, в которой описан синтез пинопиримидинов, их получали в пять стадий, считая с исходного α -пинена, с суммарным выходом на пинен 40 % [3]. Предложенный нами подход позволяет синтезировать пинопиримидинтриазолы в две стадии с исходного пинена с суммарным выходом около 30 %. Наш подход заключается в следующем. Сначала из α -пинена получают оксим пинокарвона, который далее вводится в реакцию с 5-амино-1,2,4-триазолами в присутствии кислот Льюиса.

1. Brunner H., Storiko R., Nuber B. Enantioselective Catalysis. Part 119: New Chiral 2-(2-pyridinyl)oxazoline Ligands Containing an Additional Opticallyactive Substituent in the Pyridine System // *Tetrahedron: Asymmetry*. 1998. № 9. С. 407–422.
2. Schmitz C., Leitner W., Franciò G. Pinene-Derived Monodentate Phosphoramidites for Asymmetric Hydrogenation // *Eur. J. Org. Chem.* 2015. № 13. С. 2889–2901.
3. Popov S. A., Tkachev A. V. Heteroannulations with Pinane-Derived β -enaminoaldehyde // *Heterocyclic Commun.* 2000. № 6. С. 327–332.

Научный руководитель — канд. хим. наук А. М. Агафонцев

Циклизация полифтор-1,1-дифенилалканов в полифтор-9-алкилфлуорены под действием SbF_5

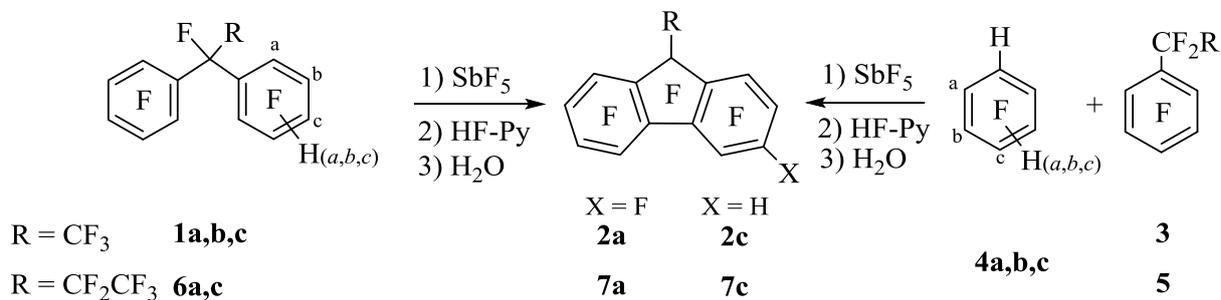
В. В. Комаров

Новосибирский государственный университет
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Недавно было обнаружено, что перфтор-1,1-дифенилалканы под действием пятифтористой сурьмы циклизируются с образованием перфтор-9-алкилфлуоренов [1]. С целью выяснения закономерностей этой реакции представляет интерес изучить влияние атома водорода, находящегося в *орто*-, *мета*- или *пара*-положении тетрафторфенильного кольца полифтор-1,1-дифенилалканов на возможность и условия их циклизации в полифторфлуорены.

Показано, что дифенилэтан **1a** реагирует с SbF_5 при 50 °С с образованием флуорена **2a**. В аналогичных условиях дифенилэтан **1c** дает флуорен **2c** и соответствующий тетрагидрофлуорен. В случае дифенилэтана **1b** продукты циклизации не образуются даже в более жестких условиях (130 °С). Аналогичные результаты получены при проведении реакции, исходя из этилбензола **3** и тетрафторбензолов **4a,b,c** без промежуточного выделения соответствующих дифенилэтанов.

При взаимодействии пропилбензола **5** с тетрафторбензолом **4a** в среде SbF_5 первоначально образующийся дифенилпропан **6a** уже при 25 °С частично циклизуется с образованием флуорена **7a**. В реакции пропилбензола **5** с тетрафторбензолом **4c** в среде SbF_5 при 25 °С получается флуорен **7c** наряду с изомерными тетрагидрофлуоренами в отсутствие дифенилпропана **6c**. Аналогичный результат получается при взаимодействии дифенилпропана **6c** с SbF_5 . Как и в случае этилбензола **3**, при нагревании пропилбензола **5** с тетрафторбензолом **4b** в среде SbF_5 производные флуорена не образуются.



1. Mezhenkova T. V., Karpov V. M., Zonov Y. V. Formation of Polyfluorofluorenes in the Reactions of Perfluoro-1,1-diphenylalkanes with Antimony Pentafluoride // J. Fluorine Chem. 2018. Vol. 207. P. 59–66.

Научный руководитель — д-р хим. наук Т. В. Меженкова

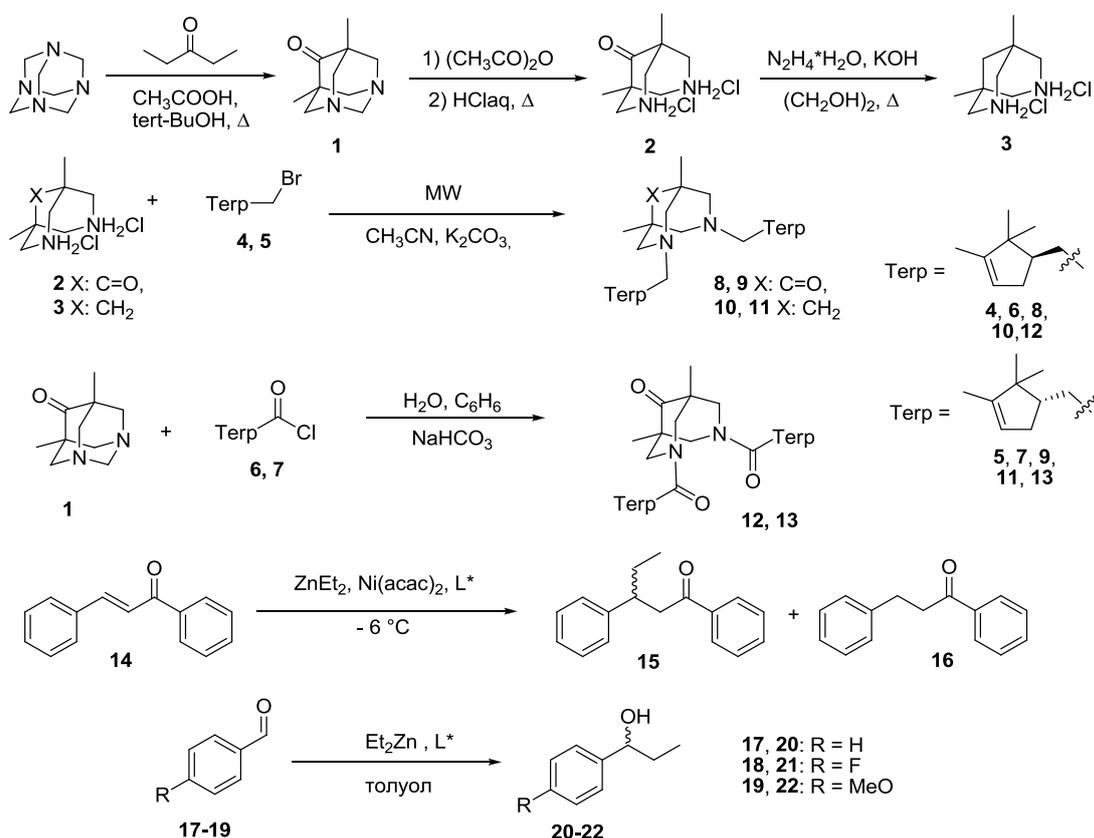
УДК 547.83

Синтез 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов с терпеновыми заместителями и исследование их каталитической активности

Т. А. Креницына

Новосибирский институт органической химии
им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирский государственный университет

Взаимодействием 5,7-диметил-1,3-диазаадамантан-6-она **1**, 1,5-диметил-биспидин-9-она **2** и 1,5-диметилбиспидина **3** с функционализированными терпеновыми соединениями камфоленового ряда **4-7** получены N,N'-дизамещенные биспидиноны **8-13**.



Использование полученных соединений **8-13** в реакциях нуклеофильного присоединения ZnEt_2 к халкону в качестве лигандов металлокомплексного катализа позволило получать соединение **15** с некоторым энантиомерным избытком. Также обнаружено образование нетипичного для данного превращения продукта восстановления двойной $\text{C}=\text{C}$ связи, соединения **16** [1]. В реакциях присоединения ZnEt_2 к альдегидам **17-19** в присутствии лигандов **10, 11** отмечено образование соответствующих 1-фенилпропан-2-олов, при этом конверсия исходных бензальдегидов неполная.

1. Suslov E. V., Ponomarev K. Y. et al. Novel Bispidine-Monoterpene Conjugates — Synthesis and Application as Ligands for the Catalytic Ethylation of Chalcones // *Molecules*. 2021. Vol. 26. P. 7539.

Научный руководитель — канд. хим. наук К. Ю. Пономарев

УДК 547.26; 547-32; 547.78; 547-302

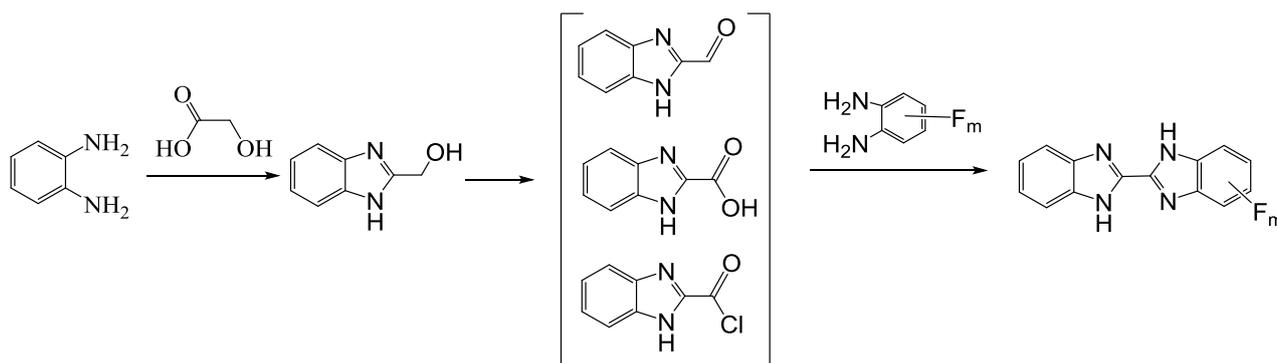
Несимметрично фторированные 2,2'-би-1*H*-бензимидазолы

Ц. Ли

Новосибирский государственный университет
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Бензимидазол и его производные относятся к одному из наиболее изученных классов ароматических гетероциклических соединений. Поиск новых стратегий для синтеза производных бензимидазола и функционализации ядра бензимидазола является актуальной задачей и в настоящее время из-за различных применений соединений этого класса в области медицинской химии и материаловедения [1]. Цель работы — разработка способов получения несимметрично фторированных 2,2'-би-1*H*-бензимидазолов, возможных перспективных низкомолекулярных анионных транспортеров.

Ранее в нашей лаборатории на основе коммерчески доступных фторированных анилинов и нитробензолов последовательностью превращений получены *o*-фенилендиамины, из которых синтезировали 2-гидроксиметилбензимидазолы [2], содержащие атомы фтора в бензольном фрагменте, потенциальные предшественники целевых соединений. На первом этапе работы осуществляли отработку методик, исходя из нефторированного 2-гидроксиметилбензимидазола, согласно литературным данным, проходя последовательно получение соответствующих альдегида, кислоты и ее хлорангирида, взаимодействием которых с фторированными *o*-фенилендиаминами можно ожидать получение несимметричных 2,2'-би-1*H*-бензимидазолов.



1. Селиванова Г. А., Третьяков Е. В. Фторированные бензимидазолы для медицинской химии и новых материалов // Изв. Академии наук. Сер. Хим. 2020. Т. 5. С. 838–858.
2. Romanov V., Tretyakov E., Selivanova G. et al. Synthesis and Structure of Fluorinated (Benzo[d]imidazol-2-yl) methanols: Bench Compounds for Diverse Applications // Crystals. 2020. Vol. 10. P. 786.

Научный руководитель — канд. хим. наук, доц. Г. А. Селиванова

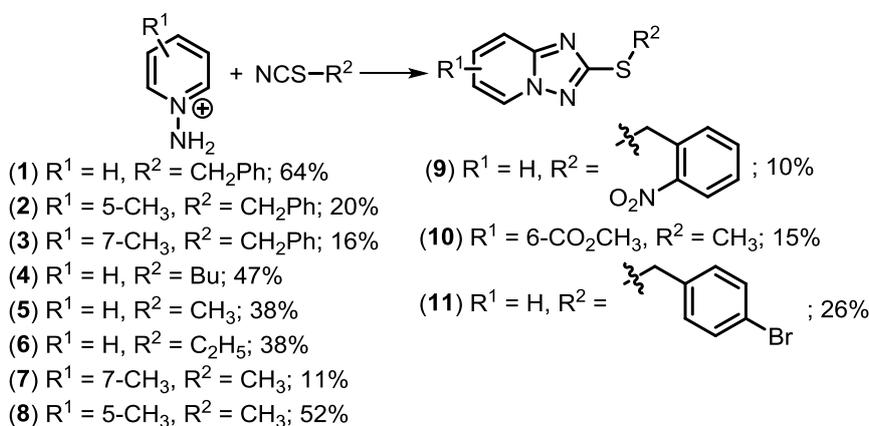
Изучение взаимодействия *N*-аминопиридиновых солей с органическими тиоцианатами и цианамидами

Е. В. Листарова

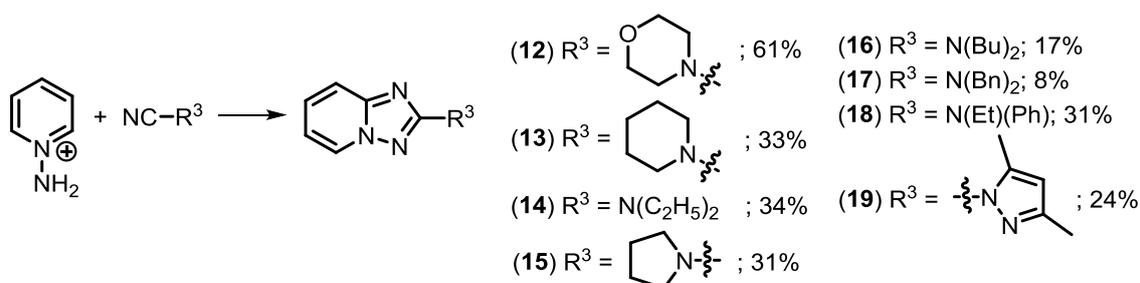
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирский государственный университет

Производные [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиридина находят широкое применение в дизайне фармацевтических препаратов, агрохимикатов и оптических материалов. Одним из основных методов построения фрагмента [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиридина является реакция циклоприсоединения пиридиной-*N*-иминов к нитрилам.

В данной работе изучена возможность введения органических тиоцианатов и цианамидов в реакцию циклоприсоединения с пиридиной-*N*-имином, которые генерировали из соответствующих солей *N*-аминопиридина действием основания. Показано, что в случае тиоцианатов образуются производные 2-тио[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиридин, а оптимальными условиями является система $K_2CO_3/MeCN$.



В случае цианамидов получают *N,N*-дизамещенные 2-амино-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиридины, а оптимальными условиями является водный раствор КОН.



Научный руководитель — канд. хим. наук А. Ю. Воробьев

УДК 547.789.61; 547.539.1; 547.772.2

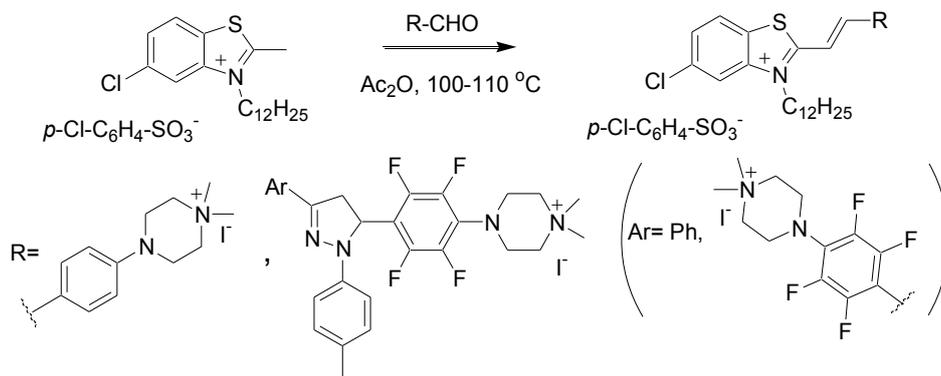
Синтез поликатионных красителей на основе соли 3-додецил-2-метил-5-хлорбензотиазолия

И. А. Малахов

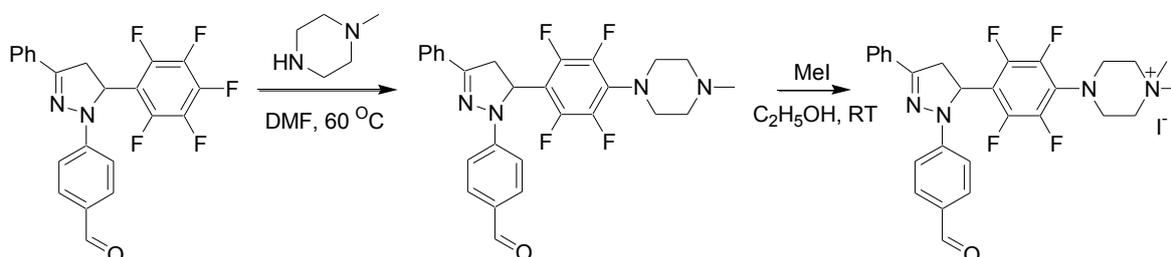
Новосибирский государственный университет
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Поликатионные цианиновые красители могут применяться в качестве флуоресцентных меток для обнаружения нуклеиновых кислот благодаря многократному усилению флуоресценции при связывании с нуклеиновыми кислотами [1].

В развитие работ по получению и исследованию свойств несимметричных полиметиновых красителей на основе солей бензотиазолия была поставлена задача синтеза красителей с несколькими катионными центрами. С этой целью в реакцию конденсации с солью 3-додецил-2-метил-5-хлорбензотиазолия введены карбонильные производные бензальдегида и полифтор-трифенилпиразолина, содержащие катионные фрагменты.



Пример синтеза катионного реагента приведен на схеме, представленной ниже.



1. Kurutos A. et al. Bright Green-Emitting ds-DNA Labeling Employed by Dicationic Monomethine Cyanine Dyes: Apoptosis Assay and Fluorescent Bio-Imaging // Dyes Pigments. 2018. Vol. 157. P. 267–277.

Научный руководитель — канд. хим. наук Н. А. Орлова

Влияние различных n-парафинов в составе дизельного топлива на эффективность действия депрессора

Я.П. Морозова, И.А. Богданов

Томский политехнический университет

Использование депрессорных присадок на сегодняшний день является одним из наиболее применяемых и экономически выгодных способов улучшения низкотемпературных характеристик дизельных топлив (ДТ). Установлено, что эффективность депрессора зависит от углеводородного состава дизельного топлива, поэтому добавлением присадки не всегда можно добиться желаемого результата. Цель работы — исследование влияния различных n-парафинов в составе ДТ на эффективность действия депрессора.

В ходе работы были приготовлены смеси ДТ с присадкой (Ad), а также ДТ с присадкой и с добавлением 3 % об. различных n-парафинов ($C_{16}H_{34}$ — цетан, $C_{17}H_{36}$ — гептадекан, $C_{21}H_{44}$ — генейкозан и $C_{22}H_{46}$ — докозан). Далее были определены: предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания (Тз) полученных смесей. Результаты изменения низкотемпературных характеристик смесей ДТ/Ad/n-парафины относительно смесей ДТ/Ad представлены в таблице.

Образец	ПТФ	Тз	Образец	ПТФ	Тз
ДТ/Цетан/Ad	+1	+9	ДТ/Генейкозан/Ad	-6	+20
ДТ/Гептадекан/Ad	0	+9	ДТ/Докозан/Ad	-2	-7

Исходя из данных, представленных в таблице, можно видеть, что при добавлении к смеси ДТ/Ad 3 % об. n-парафиновых углеводородов наиболее положительное влияние на эффективность действия присадки в отношении ПТФ оказывает добавление тяжелого n-парафина — генейкозана. В отношении Тз наиболее положительное влияние на эффективность действия присадки оказывает добавление наиболее тяжелого n-парафина — докозана.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о необходимости учета содержания индивидуальных n-парафинов в составе ДТ при использовании депрессоров, так как добавление небольших количеств тяжелых n-парафинов (генейкозан, докозан) повышает эффективность действия депрессорной присадки, а добавление более легких n-парафинов (цетан, гептадекан) оказывает негативное влияние на эффективность действия депрессорных присадок.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90156.

Научный руководитель — канд. техн. наук, доц. М. В. Киргина

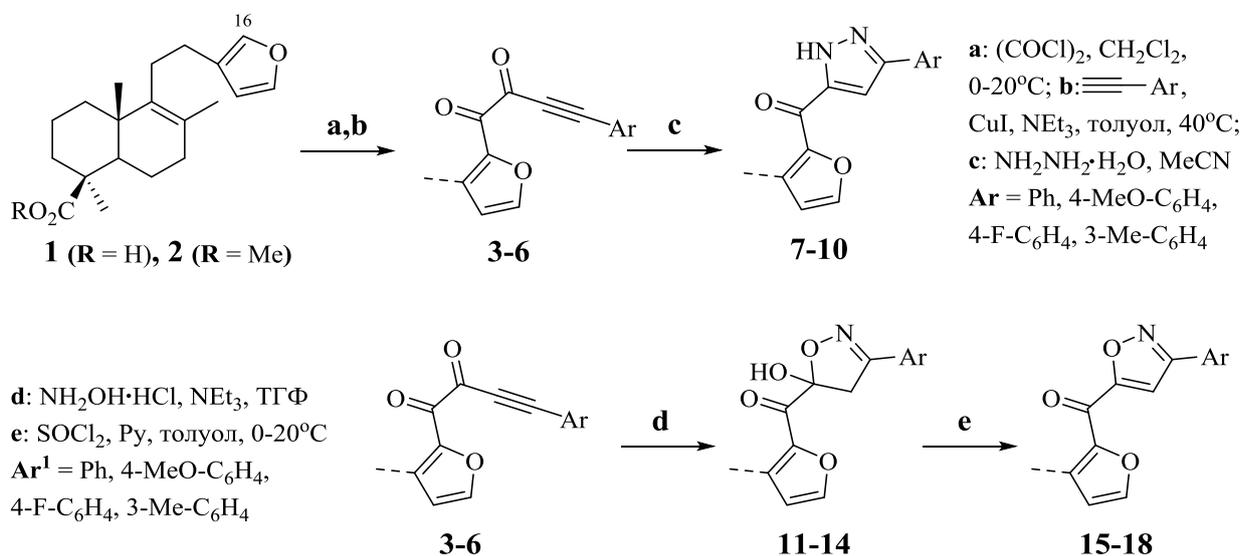
УДК 547.786.1

Разработка подхода к синтезу дизамещенных пиразолов и изоксазолов на основе лабданоидных алкин-1,2-дионов

А. И. Полтанович

Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирский государственный университет

Фурановый дитерпеноид лабданового ряда фломизоиковая (15,16-эпокси-8(9),13,14-лабдатриен-18-овая) кислота **1** проявляет анальгетические свойства и представляет интерес в качестве объекта изучения синтетических трансформаций для получения новых биологически активных соединений [1]. В настоящей работе предложен подход к введению пиразольных и изоксазольных заместителей по фурановому циклу (атом С-16 лабданового остова) метилового эфира **2** взаимодействием терпеноидных алкин-1,2-дионов **3-6** с гидразином и гидроксиламином. В результате работы найдены условия селективного образования лабданоидных 3,5-дизамещенных пиразолов **7-10** с выходами 53–77 %, 5-гидроксиизоксазолинов **11-14** с выходами 38–54 % и изоксазолов **15-18** с выходами 80 %. Синтезированные фуранолабданоидные азолы *in vivo* показали анальгетическую активность, сравнимую с эффектом диклофенака натрия.



1. Mironov M. E., Poltanovich A. I. et al. Synthesis and analgesic activity of 1,3,5-trisubstituted pyrazoles containing a diterpenoid moiety // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. P. 537–546.

Научный руководитель — канд. хим. наук М. Е. Миронов

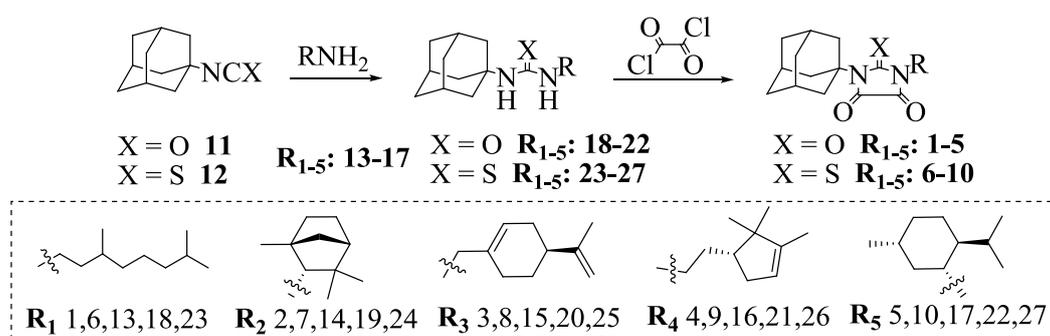
Синтез и изучение ингибирующей активности фермента Tdp1 производных имидазолидин-2,4,5-трионов, содержащих адамантановый и монотерпеновые фрагменты

Д. А. Растрепева

Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирский государственный университет

Из литературы известно, что производные адамантана, монотерпенов и парабановых кислот проявляют выраженную биологическую активность, поэтому объединение в одной структуре трех этих фрагментов представляется перспективным для получения новых биологически активных соединений, что является основной задачей медицинской химии.

В результате работы получены производные имидазолидин-2,4,5-триона **1-5** и 2-тиоксоимидазолидин-4,5-диона **6-10**, сочетающие адамантановый и монотерпеновые фрагменты. Для этого предварительно был осуществлен синтез ряда веществ-предшественников, а именно 1-адамантил изоцианата **11** и изотиоцианата **12**, а также аминоксидных монотерпенов **13-17**. Взаимодействие синтезированных аминов с полученными изоцианатом **11** и изотиоцианатом **12** привело к образованию соответствующих мочевинок и тиомочевин **18-27**, последующая обработка которых оксалилхлоридом позволила получить целевые продукты: производные парабановой **1-5** и тиопарабановой кислот **6-10**.



В качестве биологической мишени для изучения активности полученных веществ выбран фермент репарации ДНК человека тирозил-ДНК-фосфодиэстераза (Tdp1), представляющий собой перспективную мишень для усиления эффективности противоопухолевой терапии.

Для большинства синтезированных соединений показано наличие ингибирующей активности по отношению к ферменту репарации ДНК человека Tdp1 в нижнем диапазоне микромолярных концентраций с IC_{50} от $5,0 \pm 0,1$ до $14,5 \pm 0,1$ мкМ.

Научный руководитель — канд. хим. наук Е. В. Суслов

УДК 547

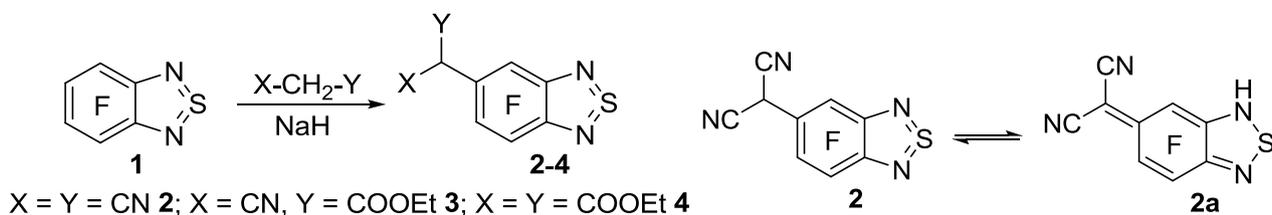
Замещение фтора в 4,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазоле С-нуклеофилами

Э. А. Рейх

Новосибирский государственный технический университет

В настоящей работе впервые исследованы реакции 4,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазола (**1**) с С-нуклеофилами, представляющие собой новый метод синтеза его производных, перспективных в плане создания функциональных материалов для органической электроники, а также синтеза разнообразных азотистых гетероциклов, включая обладающие перспективной биологической активностью, в частности противораковой.

Реакция соединения **1** с карбанионом, генерированным из малонитрила действием NaH протекает при комнатной температуре в ТГФ и приводит к 2-(4,6,7-трифтор-2,1,3-бензотиадиазол-5-ил)малонитрилу (**2**), строение которого подтверждено рентгеноструктурным анализом. Аналогичные реакции с циануксусным и малоновым эфирами идут достаточно быстро только при повышенной температуре. Состав и строение полученных продуктов установлены спектроскопией ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F и масс-спектрометрией. Региоселективность замещения фтора во всех случаях высокая, содержание минорных изомеров в реакционной смеси не превышает 6 % (по данным ЯМР ^{19}F и хромато-масс-спектрометрии).



Для соединения **2** наблюдается сольватохромия, обусловленная, очевидно, прототропной таутомерией, ранее описанной для 2-(4-нитрофенил)пропандинитрила [1]. Раствор в хлороформе бесцветный, в ацетонитриле оранжевый, в этаноле красный, в ДМСО темно-красный с пурпурным оттенком. Спектры ЯМР ^{19}F в CDCl_3 и CD_3CN практически идентичны, что соответствует наличию исключительно бесцветного СН-таутомера **2**, наблюдаемого в кристаллическом состоянии, либо его преобладанию и отсутствию либо низкому содержанию окрашенного NH-таутомера **2a** хиноидного строения. При переходе к смеси $\text{EtOH-CD}_3\text{CN}$ 3 : 1 пики значительно уширяются, но положение сигналов меняется мало, т. е. СН-таутомер **2** преобладает и в этом случае. В спектре ЯМР ^{19}F соединения **2** в DMSO-d_6 наблюдаются сигналы NH-таутомера **2a**, причем значительно уширен только один из них.

Медленный гидролиз соединения **2** во влажном ДМСО приводит к 2-(4,6,7-трифтор-2,1,3-бензотиадиазол-5-ил)циануксусной кислоте.

1. Suzuki H., Koide H., Ogawa T. Anomalous Reaction of Arylmalononitriles with Nitric Acid. Para-Directing Nature of Dicyanomethyl Group and a Through-Ring Nitro/*Aci*-Nitro Tautomerism of 4-nitrophenylmalononitrile // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. Vol. 61. P. 501–504.

Научный руководитель — д-р хим. наук А. Ю. Макаров

УДК 547.737

Синтез новых фуранилзамещенных производных [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена

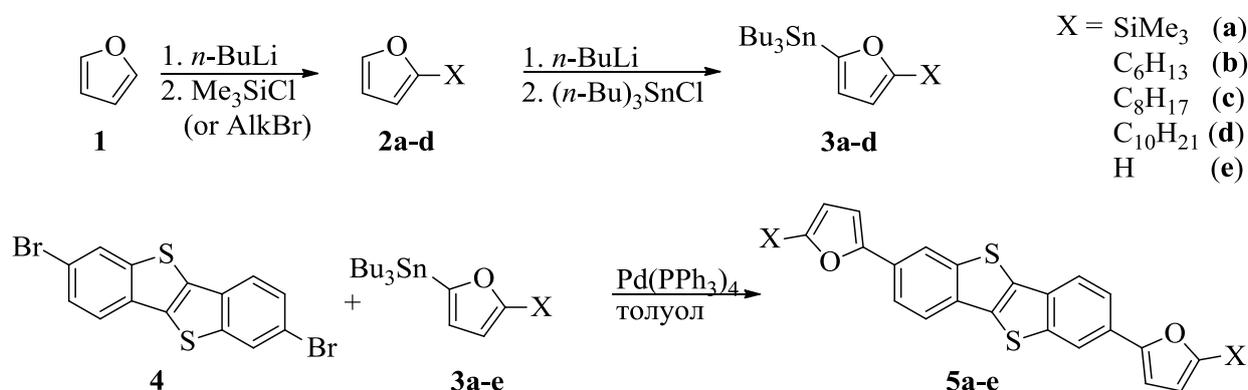
Е. Д. Толкачев

Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирский государственный университет

[1]Бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофен (ВТВТ) является органической молекулой с *p*-сопряженными аннелированными циклами. Его производные имеют большие перспективы в использовании в качестве полупроводниковых материалов за счет стабильности на воздухе, хороших оптоэлектронных свойств и очень высокой подвижности носителей заряда [1]. Увеличение цепи сопряжения позволяет повысить подвижность носителей заряда, а введение боковых заместителей повышает растворимость соединения и может благоприятно влиять на кристаллическую упаковку вещества.

Недавно синтезированные 2,7-бис(5-алкил-2-тиофенил)-[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофены имели значительно более высокие показатели подвижности носителей заряда, чем сам ВТВТ [2]. В то же время аналогичные фурансодержащие производные до сих пор не были синтезированы и изучены. При этом атом кислорода меньше атома серы, поэтому производные фурана имеют более жесткую структуру, чем производные тиофена, что может благоприятно сказываться на кристаллической упаковке веществ и подвижности носителей заряда.

В результате данной работы синтезированы 2,7-фуранилзамещенные производные ВТВТ **5a-e**. Для этого был осуществлен синтез 5-замещенных производных 2-(три-*n*-бутилстаннил)фурана **3a-d**, которые далее вводились в реакцию кросс-сочетания Стилле с 2,7-дибромзамещенным ВТВТ **4** с образованием целевых продуктов **5a-e**.



1. Ozdemir R., Ahn K., Deneme İ., Zorlu Y., Kim D., Kim M. G., Usta H. Engineering Functionalized Low LUMO [1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophenes (BTBTs): Unusual Molecular and Charge Transport Properties // J. Mater. Chem. C. 2020. Vol. 8, № 43. P. 15253–15267.

2. Tisovská P., Gáplovská A., Gmucová K., Novotac M., Pavúkd M., Weisc M. Synthesis and Characterization of New [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene Derivatives with Alkyl-Thiophene Core for Application in Organic Field-Effect Transistors // *Org. Electron.* 2019. Vol. 68. P. 121–128.

Научный руководитель — канд. хим. наук К. С. Беккер

УДК 547.743.1

Синтез гидрофильных спиновых меток на основе 2,2,5,5-тетраэтиллирролидин-1-оксила

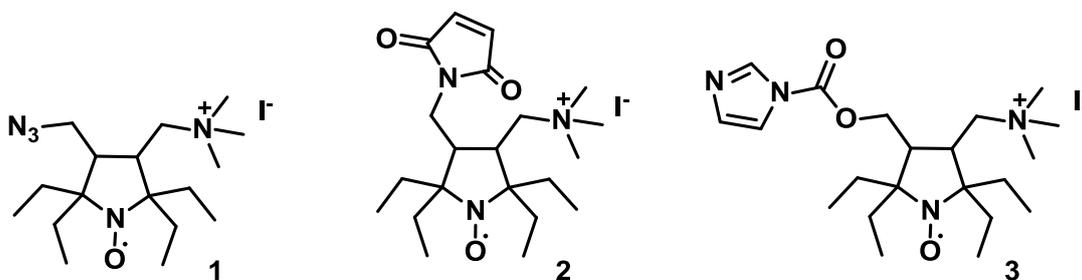
М.С. Усатов

Новосибирский государственный университет
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Нитроксильные радикалы — класс стабильных органических радикалов, которые широко применяются в биофизике для исследования биологических макромолекул и мембран методами ЭПР. Однако использование нитроксильных радикалов непосредственно в живых системах затруднено ввиду высокой скорости восстановления нитроксильных радикалов биогенными восстановителями до диамагнитных гидроксиламинов.

Проблему устойчивости нитроксильных радикалов к восстановлению удалось решить путем введения объемных заместителей около радикального центра, однако такие соединения отличаются низкой водорастворимостью. Это затрудняет проведение исследований с применением таких радикалов в водных средах [1, 2].

В данной работе получена серия бифункциональных спиновых меток, содержащих гидрофильный фрагмент, на основе 2,2,5,5-тетраэтиллирролидин-1-оксила — наиболее устойчивого к восстановлению класса нитроксильных радикалов.



1. Zhurko I. F. et al. 2-Butyl-2-tert-butyl-5, 5-diethylpyrrolidine-1-oxyls: Synthesis and Properties // *Molecules*. 2020. Vol. 25, № 4. P. 845.
2. Dobrynin S.A. et al. Synthesis of 3, 4-bis (hydroxymethyl)-2, 2, 5, 5-tetraethylpyrrolidine-1-oxyl via 1, 3-dipolar Cycloaddition of Azomethine Ylide to Activated Alkene // *J. Org. Chem.* 2018. T. 83, № 10. C. 5392–5397.

Научный руководитель — канд. хим. наук С. А. Добрынин

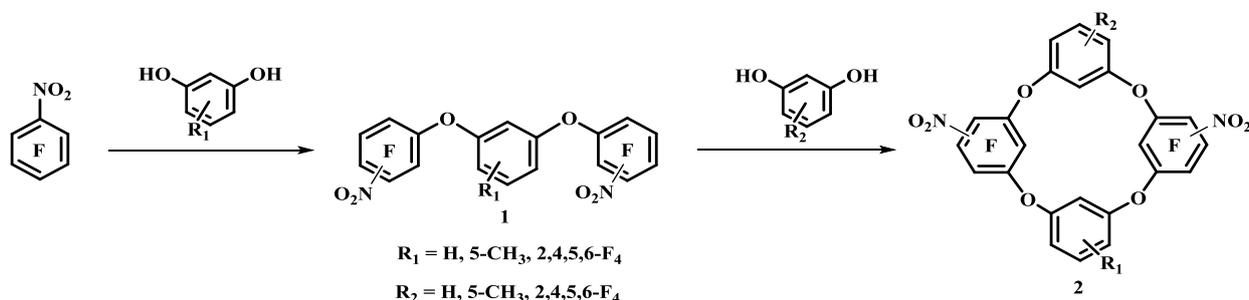
Направленный синтез изомерных полифторированных тетраоксакаликсаренов на базе реакций пентафторнитробензола с резорцином и его производными

Х. Хань

Новосибирский государственный университет
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Оксакаликсарены являются одной из широко используемых платформ в супрамолекулярной химии для конструирования различных молекулярных сенсоров. Наличие акцепторных ароматических ядер повышает их комплексообразующую способность по отношению к анионным частицам.

Ранее нами был синтезирован ряд полифторированных тетраоксакаликс[4]аренов при взаимодействии пентафторнитробензола с различными замещенными резорцинами в системе $\text{NEt}_3/\text{CH}_3\text{CN}$. Обнаружено, что направление реакции зависит от полярности растворителя и используемого основания. В полярной системе $\text{NEt}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ нуклеофильное замещение происходит в основном в *para*-положении к нитрогруппе, а в неполярной системе $\text{K}(\text{Na})_2\text{CO}_3/\text{диоксан}$ реакция в основном протекает по *ortho*-положению пентафторнитробензола. Такая зависимость наблюдается как на стадии синтеза трифениловых эфиров, так и на стадии их макроциклизации. Это позволяет осуществлять направленный синтез различных изомерных полифторированных тетраоксакаликс[4]аренов, содержащих нитрогруппы как во внешнем, так во внутреннем кольцах макроцикла. Например, в реакции пентафторнитробензола с орцинолом в системе $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{диоксан}$ получен фторсодержащий тетраоксакаликс[4]арен, имеющий две NO_2 -группы во внутреннем кольце макроцикла. По данным ЯМР, этот тетраоксакаликсарен существует в виде двух стабильных конформеров.



Все новые соединения охарактеризованы спектральными данными, а также данными ХМС, РСА и микроанализа.

Научный руководитель — канд. хим. наук В. Н. Ковтонюк

УДК 547.836

Синтез арилзамещенных производных флуорена и диазафлуоренов

Д. С. Чешкина

Новосибирский государственный университет
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Известно, что 2,7-дифенил-9H-флуорен является органическим лазерным полупроводником, демонстрирующим высокую эффективность переноса заряда, интенсивное излучение, высокий квантовый выход фотолюминесценции и другие уникальные свойства [1]. Также показано, что введение акцепторных заместителей, в частности атомов фтора, в состав линейных π -сопряженных молекул приводит к повышению электрохимической стойкости и реализации более эффективного транспорта электронов [2]. В то же время замена некоторых атомов углерода в составе флуоренового фрагмента на атомы более электроноакцепторного азота также является аналогом введения акцепторных групп в основной остов, при котором не происходит нарушения общей геометрии молекулы.

Кроме того, π -сопряженные флуоренилиденовые производные способны проявлять свойства материалов с агрегационно-индуцированной эмиссией и тем самым могут найти применение в светоизлучающих устройствах, датчиках и в работах по биовизуализации [3]. Предположительно, замена флуоренилиденового фрагмента на 1,8-диазафлуоренилиденовый поспособствует образованию водородной N...N связи между атомами двух ароматических фрагментов, что приведет к дополнительной планаризации соединения и усилению эффекта агрегационно-индуцируемой эмиссии.

В данной работе представлен синтез «линейных» производных флуорена и 4,5-диазафлуорена с терминальными фторфенилзамещенными группами, а также синтез 1,8- и 4,5-диазафлуоренилиденовых производных на основе 1,4-добензальдегида и 4,4'-(тиофен-2,5-диил)добензальдегида.

1. Liu D., Liao Q. et al. High Mobility Organic Lasing Semiconductor with Crystallization-Enhanced Emission for Light-Emitting Transistors // *Angew. Chemie*. 2021. Vol. 60, № 37. P. 20274–20279.
2. Koskin I. P., Becker C. S. et al. Selectively Fluorinated Furan-Phenylene Co-Oligomers Pave the Way to Bright Ambipolar Light-Emitting Electronic Devices // *Adv. Funct. Mater.* 2021. Vol. 31. P. 1–14.
3. Kazantsev M. S., Sonina A. A. et al. Stimuli Responsive Aggregation-Induced Emission of Bis(4-((9 H-Fluoren-9-Ylidene)Methyl)Phenyl)Thiophene Single Crystals // *Mater. Chem. Front. R. Soc. Chem.* 2019. Vol. 3, № 8. P. 1545–1554.

Научный руководитель — канд. хим. наук К. С. Беккер

Синтез и физический анализ азид-содержащих вердазильных радикалов

М. К. Шуриков

Томский политехнический университет

Получаемая фотолизом азидной группы нитреновая группа в структуре радикала позволяет увеличить число спиновых состояний такой молекулы [1]. При этом оксовердазильные радикалы, содержащие нитреновые группы, ранее не исследовались.

Синтез азид-содержащих оксовердазильных радикалов начинался с получения нами по известным методикам 3- и 4-азидобензальдегидов (рис. 1) [1, 2].

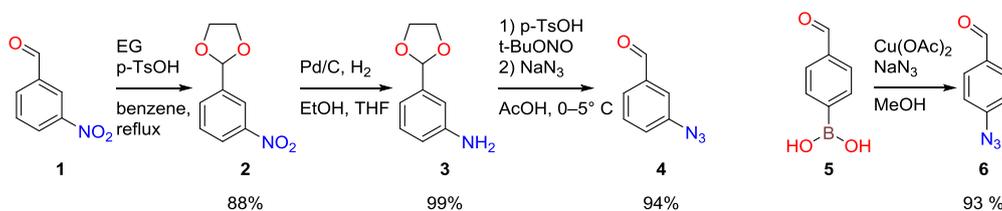


Рис. 1. Получение изомеров азидобензальдегида

Из азидобензальдегидов по разработанной нами методике были получены тетрази-нан-3оны **9a,b**, которые затем окислялись гексацианоферратом калия, давая целевые радикалы **10a,b** (рис. 2).

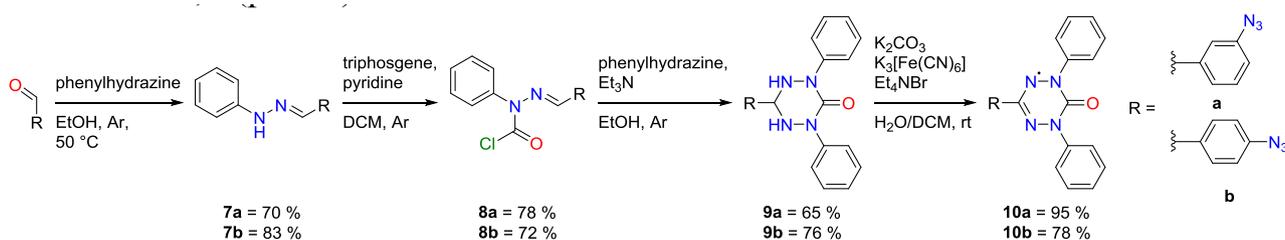


Рис. 2. Получение азид-содержащих вердазильных радикалов

Структура всех промежуточных продуктов подтверждалась методами ^1H и ^{13}C ЯМР-анализа, радикалов — методами ЭПР и РСА, а также косвенными методами УФ-спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Полученные вещества переданы для дальнейшего исследования нашим коллегам из Института проблем химической физики РАН.

1. Serwinski P. R., Esat B., Lahti P. M. et al. Photolysis and Oxidation of Azidophenyl-Substituted Radicals: Delocalization in Heteroatom-Based Radicals // J. Org. Chem. 2004. № 69. P. 5247–5260.
2. Flanagan K. J., Twamley B., Senge M. O. Investigating the Impact of Conformational Molecular Engineering on the Crystal Packing of Cavity Forming Porphyrins // Inorg. Chem. 2019. № 58(23). P. 15769–15787.

Научный руководитель — канд. хим. наук, доц. П. В. Петунин

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544

Luminescence of polyvinyl alcohol – CdS and ZnS compounds doped with Cu, Al and Mn

S. A. Hanna

Novosibirsk State University
Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Novosibirsk

This study examines the effect of doping material on the luminescence of ZnS and CdS. According to references and our forward work, it was found that different amounts of Cu, Al, and Mn were added to polyvinyl alcohol – CdS and ZnS complexes in different concentrations. It gives different luminescence intensity and it has different effects. These substances are believed to have a one-dimensional (polymeric) structure. Their luminescence spectra were studied with the goal of using luminescence for structure characterization by comparing luminescent properties of compounds with those of other CdS and ZnS-based materials. Resulting that the addition of copper causes light quenching, whereas the luminescence intensity of a compound doped with manganese reaches a maximum at a certain concentration of additive, and aluminum has no discernible effect on the luminescence intensity of the compound. The doping had no appreciable effect on the luminescence spectra. They are not the same as the spectrum of crystalline CdS and similar to CdS dissolved in glass luminosity. It was also discovered that compound luminescence is strongly polarized, glass luminescence is less polarized, and crystal CdS luminescence is not polarized.

Scientific supervisor — Dr I. Prosanov

УДК 544.653

Hybrid pyrolytic carbon/MoS₂/carbon nanotubes array for anodes of lithium ion batteries

Harshavardhana Sandeep

Novosibirsk State University

Molybdenum disulfide (MoS₂), has received intense interest as a promising candidate for anodes of lithium ion batteries (LIB) to replace standard graphite. MoS₂ has a graphite-like layered hexagonal structure, a large interlayer distance, and the high theoretical capacity of 670 mAhg⁻¹ due to the intercalation and conversion reactions [1]. However, the low electrical conductivity and degradation of the bulk MoS₂ during cycling led to low performance in LIB. The combination of disulfide with carbon materials allows increasing electrical conductivity, stability and reduces particle size during synthesis. Various carbon nanomaterials can be used as a carbon source, however, carbon nanotubes (CNT) have some advantages. The possibility of orientation relative to the substrate and removal while maintaining the structure of the array can make it possible to create flexible and free electrodes. The hybrid MoS₂/CNT is additionally coated with pyrolytic carbon (PC) to prevent the solution of interaction products of lithium and MoS₂ and increase the lifetime in LIB.

In our work, the hybrid MoS₂/CNT was synthesized using an array of carbon nanotubes on the silicon substrate at 200 °C for 24 hours by hydrothermal method, followed by a PC coating at 800 °C during 10–60 minutes in ethane/argon flow. All samples are characterized by SEM, Raman spectroscopy, XRD, and XPS methods. Prepared cells with metal lithium as a counter electrode tested at different current densities 0.05–2 A g⁻¹. Cyclic voltammetry is used to investigate processes of materials interaction with lithium. The best capacity of MoS₂/CNT hybrid 659 mAh g⁻¹ at 0.05 A g⁻¹ was achieved at 3 mg/ml concentration of MoS₂. The coating of PC on hybrids leads to the formation of amorphous sp³ carbon on the surface, the reduction MoS₂ interlayer distance, and the removal of excess sulfur. The hybrid PC/MoS₂/CNT demonstrated a slightly lower capacitance 510 mAh g⁻¹ at 0.05 A g⁻¹. However, there was an increase in the contribution from the processes of lithium intercalation between graphite and MoS₂ layers at low potentials 0.1/0.2 V and 1.2/1.5 V, respectively.

1. Lu C., Liu W. W., Li H., Tay B. K., A Binder-Free CNT Network–MoS₂ Composite as a High Performance Anode Material in Lithium Ion Batteries // Chem. Commun. 2014. Vol. 50, № 25. P. 3338–3340.

Scientific supervisor — Dr. Chem. Sci. S. Stolyarova

Люминесценция комплексов Zn(II) и Cd(II) с хиральными производными 4,5-диазофлуорена

Я.Н. Альбрехт

Новосибирский государственный университет
Институт химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

Производные терпенов, в структуру которых введены азагетероциклы, показали себя как хорошие мультидентантные хиральные лиганды, что позволяет осуществлять стереоселективный синтез металлокомплексов.

Ранее было показано, что координация ионов Zn(II) и Cd(II) синтетическими азосодержащими терпеновыми лигандами приводит к значительному увеличению эффективности излучательных процессов как в твердом состоянии, так и в растворах из-за значительного уменьшения констант безызлучательных процессов по сравнению со свободным лигандом [1].

Ранее была изучена люминесценция в твердом виде соединения (1R,3R,8R,10R)-2,2,9,9-тетраметил-2,3,4,7,8,9,10,12-октагидро-1H-1,3:8,10-диметаноциклопента[1,2-b:5,4b']дихинолина (L^1) [2]. В данной работе с помощью времязрешенной люминесценции получены кинетики затухания люминесценции и рассчитаны квантовые выходы свободного лиганда L^1 и его металлокомплексов Zn(II) и Cd(II) в растворе. Также изучены фотофизические характеристики производного 4,5-диаза-9-флуорен-9-она (L^2), которое получается окислением L^1 , и его металлокомплексов как в растворе, так и в твердом виде. Почти все соединения обладают достаточно высокими квантовыми выходами, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных OLED-материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00708).

1. Larionov S. V., Kokina T. E., Plyusnin V. F. et al. Synthesis, structure and photoluminescence of Zn(II) and Cd(II) complexes with pyridophenazine derivative // Polyhedron. 2014. Vol. 77. P. 75–80.
2. Kokina T. E., Glinskaya L. A., Vasiliev E. S. et al. Structure and photoluminescence of Zn(II) and Cd(II) complexes with chiral bis-pyridine containing fragments of natural (-)- α -pinene // J. Struct. Chem. 2017. № 5. P. 994–1003.

Научный руководитель — д-р хим. наук, проф. В. Ф. Плюснин

УДК 544.4

Эффективность комплекса FeEDDS в фотохимической генерации •ОН радикала

Ю. А. Беликов

Институт химической кинетики и горения
им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Поликарбоксилатные комплексы Fe(III) в системах фото-Фентона исследуются как перспективные агенты для очистки сточных вод. Они демонстрируют высокие квантовые выходы фотолиза и эффективную генерацию •ОН радикалов под действием УФ-излучения. Гидроксильные радикалы способны к неселективному окислению широкого класса устойчивых органических загрязнителей.

В качестве лигандов могут выступать известная многим этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA) или ее структурный изомер — этилендиаминдисуксининовая кислота (EDDS). Преимущество последней, в отличие от EDTA, заключается в том, что она способна перерабатываться в окружающей среде некоторыми бактериями. Однако для использования комплекса Fe(III) с EDDS в экологических целях недостаточно данных о механизме его фотолиза и эффективности генерации •ОН радикалов при его возбуждении. В докладе будут представлены результаты по изучению эффективности фотолиза комплекса FeEDDS и генерации •ОН радикалов при варьировании экспериментальных условий.

С применением методов стационарного и лазерного импульсного фотолиза в комбинации со спектрофотометрическими и хроматографическими методами получены следующие результаты.

1. Зафиксировано поглощение первичного интермедиата, радикального комплекса $[\text{Fe(II)}\dots\text{EDDS}\bullet]$ ($\lambda_{\text{макс}} = 520 \text{ нм}$), возникающего в процессе внутрисферного переноса электрона с лиганда на ион железа.

2. Показано, что квантовый выход фотолиза комплекса не зависит от начальных концентраций железа, лиганда и растворенного кислорода, но зависит от кислотности среды и длины волны возбуждения и достигает величины $\sim 0,7$ в оптимальных условиях при нейтральных pH раствора.

3. Показано, что квантовый выход ОН радикала при фотолизе комплекса не зависит от начальной концентрации лиганда, но зависит от начальной концентрации железа, кислотности среды и длины волны возбуждения и достигает величины $\sim 0,07$ в оптимальных условиях при нейтральных pH раствора.

Полученные данные важны для понимания фундаментальной фотохимии координационных соединений железа с полидентантными карбоновыми кислотами и могут послужить основой использования комплекса FeEDDS в экологических целях для очистки сточных вод без опасности вторичного загрязнения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-43-00004).

Научный руководитель — канд. хим. наук И. П. Поздняков

УДК 544,2

Исследование тетраэтилзамещенных нитроксильных радикалов пирролидинового ряда методами ЭПР-спектроскопии

А. О. Бровко

Новосибирский институт органической химии
им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирский государственный университет

Нитроксильные радикалы (НР) пирролидинового ряда, имеющие объемные заместители, показали хорошую стабильность к восстановлению аскорбатом, гомогенатами крови и тканей [1–4]. Это дает возможность использовать их в качестве перспективных спиновых зондов и меток в живых системах.

Показано, что в спектре ЭПР тетраэтилзамещенного НР пирролидинового ряда дополнительно проявляется расщепление на протонах, положение которых неизвестно [5]. Для определения положения протонов, дающих дополнительное расщепление, а также для исследования влияния окружения на НР методами стационарной и импульсной спектроскопии изучен ряд селективно дейтерированных НР пирролидинового ряда с объемными заместителями.

В работе показано:

1) протоны, дающие дополнительное расщепление, расположены в метиленовых группах этильных заместителей, находятся в цис-положении относительно соседних CH_2OH групп;

2) преобладающий механизм электрон-спиновой релаксации определяется анизотропией g -тензора и анизотропией константы СТВ азота в органическом стекле;

3) при замене протонированного растворителя на дейтерированный для протонированного НР время релаксации $T_2 = 1,7$ мкс увеличивается до 4,2 мкс; для задеитерированного НР $T_2 = 1,8$ мкс — до 3,8 мкс. $T_1 = 1,05$ –1,23 мс.

1. Marx L., Chiarelli R., Guiberteau T., Rassat A. A Comparative Study of the Reduction by Ascorbate of 1,1,3,3-Tetraethylisindolin-2-Yloxyl and of 1,1,3,3-Tetramethylisindolin-2-Yloxyl // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2000. Vol. 1. P. 1181–1182.
2. Kirilyuk I. A., Bobko A. A., Grigor'ev I. A., Khramtsov V. V. Synthesis of the Tetraethyl Substituted Ph-Sensitive Nitroxides of Imidazole Series with Enhanced Stability Towards Reduction // Org. Biomol. Chem. 2004. Vol. 2(7). P. 1025–1030.
3. Okazaki S., Mannan M. D. M., Sawai K. et al. Enzymatic Reduction-Resistant Nitroxyl Spin Probes with Spirocyclohexyl Rings // Free Radic. Res. 2007. Vol. 41. P. 1069–1077.
4. Kinoshita Y., Yamada K.-I., Yamasaki T. et al. Development of Novel Nitroxyl Radicals for Controlling Reactivity with Ascorbic Acid // Free Radic. Res. 2009. Vol. 43. P. 565–571.

5. Bobko A. A., Kirilyuk I. A., Gritsan N. P. et al. EPR and Quantum Chemical Studies of the pH-sensitive Imidazoline and Imidazolidine Nitroxides with Bulky Substituents // Appl. Magn. Reson. 2009. Vol. 39. P. 437–451.

Научный руководитель — канд. физ.-мат. наук К. А. Ломанович

УДК 544.421.032.4

**Определение энергии реорганизации в реакциях
вырожденного электронного обмена с участием
короткоживущих радикалов методом времязрешенной ХПЯ**

М. П. Гениман

Новосибирский государственный университет

Гуанин (G) имеет наименьший потенциал ионизации среди азотистых оснований, и большинство окислителей атакуют G с образованием катион-радикала G^+ . Радикалы гуанина могут быть восстановлены в реакции переноса электрона с аминокислотами тирозином и триптофаном, эффективность восстановления зависит от pH среды.

Кинетика реакций переноса электрона описывается теорией Маркуса. Кросс-отношение Маркуса позволяет выразить константу скорости произвольной реакции переноса электрона через константы скорости соответствующих вырожденных реакций.

Реакции вырожденного обмена невозможно изучать оптическими методами, так как интегральная оптическая плотность не меняется в ходе реакции. Метод ХПЯ с временным разрешением позволяет изучать реакции вырожденного обмена с участием короткоживущих радикалов.

Реакции вырожденного обмена аниона N-ацетилтирозина ($AcTyrO^-$) с нейтральным радикалом $AcTyrO^\bullet$, тирозина ($TyrO^-$) с радикалом Tyr^\bullet и гуанозинмонофосфата (GMP^-) с радикалом GMP^\bullet изучены в промежутке температур от 8 до 65 °C в щелочной среде. Радикалы формировались в реакции тушения триплетного дипиридила по механизму переноса электрона. При каждой температуре определена константа скорости вырожденного обмена. Энергию реорганизации нашли по уравнению Аррениуса. Также при 25 °C измерена константа скорости восстановления радикала GMP^\bullet тирозинат-анионом. По кросс-отношению рассчитали константы скорости реакции восстановления радикала гуанозинмонофосфата тирозином и N-ацетилтирозином при 25 °C.

При каждой температуре нашли константу скорости ядерной парамагнитной релаксации для 3,5 и метиленовых протонов в радикалах $TyrO^\bullet$ и $AcTyrO^\bullet$, 8 протона в радикале GMP^\bullet . Энергия активации для метиленовых протонов $TyrO^\bullet$, $AcTyrO^\bullet$ близка к нулю, для 3,5-протонов $AcTyrO^\bullet$ и 8 протона GMP^\bullet ее величина совпала с энергией активации вязкости растворителя (D_2O). Это указывает на существенное различие внутримолекулярной подвижности этих протонов в радикале $AcTyrO^\bullet$. Для 3,5-протонов Tyr энергия активации оказалась почти в два раза меньше, чем для $AcTyr$, этот результат объяснен в рамках теории Липари — Сзабо.

Научный руководитель — д-р физ.-мат. наук А. В. Юрковская

Синтез энергоемких никельсодержащих комплексов и изучение кинетики их термохимических превращений

К. А. Дмитрук

Новосибирский государственный университет
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Энергоемкие азотсодержащие соединения применяются как основные компоненты газогенерирующих композиций подушек безопасности [1] и систем пожаротушения. При этом генерация газа осуществляется при термическом разложении компонентов смеси либо их горении. Традиционно основными газогенерирующими компонентами являются азиды, однако из-за токсичности встает вопрос их замены, например, на азотсодержащие органические вещества. В рамках развития компонентной базы для газогенерирующих систем в нашей работе предложены перхлоратные и нитратные имидазолсодержащие комплексы никеля. Цель работы — установить закономерности термохимических превращений синтезированных имидазолсодержащих комплексов никеля и фазовый состав конденсированных продукты их горения.

В данной работе синтезированы имидазолсодержащие комплексы никеля $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6(\text{ClO}_4)_2$, в том числе без использования растворителя, что значительно упрощает и ускоряет процесс их приготовления. Состав и структура полученных соединений подтверждены методами элементного анализа, ИК и РФА.

Процесс термического разложения полученных веществ исследован при разных скоростях нагрева. В результате исследования обнаружено, что имидазол более прочно связан с металлом в имидазол-перхлоратном комплексе никеля, и этот комплекс более термоустойчив по сравнению с имидазол-нитратным комплексом. Установлено, что разложение комплексов протекает в две основные стадии, где первая стадия — это отщепление двух молекул имидазола, а вторая — термодеструкция оставшегося комплекса. Определено, что имидазол отщепляется последовательно, при этом возможно частичное окисление еще до начала второй стадии. Энергии активации этих стадий определены в рамках моделей Горовица — Мецгера и Коутса — Редферна традиционно и с подбором кинетических параметров генетическим алгоритмом.

Отдельным направлением работы было изучение конденсированных продуктов, образующихся в волне горения. Их каталитические свойства оценены в реакции метанирования CO_2 .

1. Seo Y.-D., Chung S.H., Yoh J.J. Automotive Airbag Inflator Analysis Using the Measured Properties of Modern Propellants // Fuel. 2011. Т. 90, № 4. С. 1395–1401.

Научный руководитель — канд. хим. наук О. В. Нецкина

УДК 544.522+544.435+544.53

Фотохимия диазидного комплекса платины, перспективного для применения в фотохимиотерапии

Г. И. Жданкин

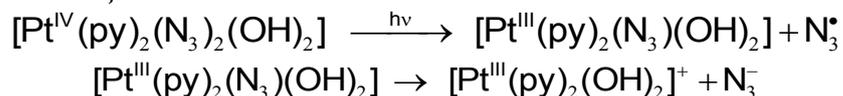
Новосибирский государственный университет

Фотохимиотерапия (ФХТ) представляет собой перспективную технологию лечения злокачественных опухолей, соединяющую преимущества терапии комплексами платиновых металлов (высокая цитотоксичность) и фотодинамической терапии (селективность, уменьшение побочных эффектов). Суть ФХТ заключается в том, что при облучении светом исходного соединения создается действующий агент, который связывается с ДНК раковой клетки по типу цисплатина, предотвращая транскрипцию и репликацию. Перспективными для применения в ФХТ являются некоторые комплексы платиновых металлов, для их успешного применения необходимо детальное знание механизмов фотохимических процессов.

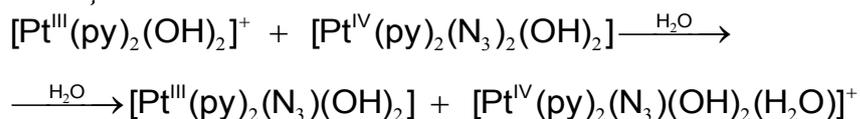
Одним из наиболее перспективных для применения в ФХТ считается комплекс Pt(IV) состава *trans,trans,trans*-[Pt(N₃)₂(py)₂(OH)₂] (py — пиридин), далее — комплекс **1** [1], однако детали его фотохимии не исследованы. В данной работе первая стадия фотолиза комплекса **1** исследована методами стационарного фотолиза и лазерного импульсного фотолиза (длина волны возбуждения 266 нм, длительность лазерного импульса 5 нс).

Фотолиз комплекса **1** — многостадийный процесс. Обнаружено, что первая стадия представляет собой цепную фотосольватацию. Цепной характер фотолиза следует из линейной зависимости квантового выхода от концентрации исходного комплекса. В эксперименте по лазерному импульсному фотолизу обнаружены два интермедиата Pt(III), являющиеся переносчиками цепи. Первичный процесс — внутрисферный перенос электрона с азидного лиганда на катион Pt(IV) с выходом радикала N₃[•]. По аналогии с работой [2] предложена качественная схема цепной фотоакватации.

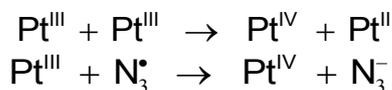
Иницирование цепи:



Продолжение цепи:



Обрыв цепи:



1. Vernooij R. R., Joshi T., Horbury M. D. et al. Spectroscopic Studies on Photoinduced Reactions of the Anticancer Prodrug, trans,trans,trans-[Pt(N₃)₂(OH)₂(py)₂] // Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24. P. 5790.
2. Shushakov A. A., Pozdnyakov I. P., Grivin V. P. et al. Primary Photochemical Processes for Pt(IV) Diazido Complexes Prospective in Photodynamic Therapy of Tumors // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. P. 9440.

Научный руководитель — д-р физ.-мат. наук Е. М. Глебов

УДК 544.723

Композитные сорбенты соль/MIL-101(Cr) для извлечения воды из атмосферы

И. О. Кривошеева

Новосибирский государственный университет
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Нехватка питьевой воды становится все более актуальной проблемой в различных регионах мира. Адсорбционное извлечение воды из атмосферы (АИВА) — одна из перспективных технологий водоснабжения в засушливых регионах, отдаленных от других источников воды.

Свойства используемых сорбентов в значительной степени определяют эффективность процесса АИВА [1]. Металл-органические каркасные полимеры (МОКП) открывают большие возможности для АИВА. Однако в условиях низкой влажности, характерных для засушливых регионов, их сродство к парам воды оказывается недостаточным для эффективного поглощения воды. Для усиления этого сродства предложено модифицировать МОКП гигроскопичными солями. Цель данной работы — исследование КСПМ соль/MIL-101(Cr) в качестве сорбентов для процесса АИВА.

Композиты на основе солей (LiCl, LiBr, CaCl₂, Ca(NO₃)₂) синтезированы методом пропитки и охарактеризованы методами СЭМ, РФА и низкотемпературной адсорбции азота. Равновесие адсорбции паров воды на композитах изучено методом ТГА. Показано, что композит CaCl₂/MIL-101(Cr) поглощает 0,8 гH₂O/г_{композита} за цикл в условиях, типичных для засушливых регионов, что превышает соответствующие значения для других сорбентов. Показано, что сорбцию воды на CaCl₂/MIL-101(Cr) нельзя представить как комбинацию адсорбции на компонентах; выявлен синергический эффект.

Сорбент CaCl₂/MIL-101(Cr) испытан в лабораторной установке АИВА, оценены характеристики эффективности (степени поглощения и конденсации, удельное энергопотребление) процесса АИВА с использованием CaCl₂/MIL-101(Cr). Полученные результаты свидетельствуют о высоком потенциале данного сорбента для получения воды из воздуха в засушливых районах.

1. Gordeeva L. G. et al. Potable Water Extraction from the Atmosphere: Potential of MOFs // Renewable Energy. 2020. Т. 148. С. 72–80.

Научный руководитель — д-р хим. наук Л. Г. Гордеева

Механизм фотолиза карбамазепина в водных растворах

М. В. Новиков

Новосибирский государственный университет
Институт химической кинетики и горения
им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

Карбамазепин (CBZ) — противоэпилептическое лекарственное средство, относящееся к группе «фармацевтические препараты и средства личной гигиены» (*pharmaceuticals and personal care products*, РПСР). Его воздействие на живые организмы начинает проявляться уже при низких концентрациях, с которыми нынешние системы водоочистки не способны эффективно справляться. Таким образом, CBZ является представителем группы приоритетных микрозагрязнителей природных вод, требуется разработка новых, эффективных методов его удаления, в том числе и фотохимических.

В докладе будут представлены недавние результаты по изучению механизма фотолиза CBZ в водных растворах при $\text{pH} = 7$ с использованием света длин волн 254 и 282 нм, что позволяет охарактеризовать поведение загрязнителя в условиях современных систем УФ-дезинфекции и под воздействием солнечного света в окружающей среде.

Используя комбинацию методов ВЭЖХ, оптической спектроскопии, стационарного и импульсного лазерного фотолиза, мы получили следующие результаты:

- 1) зафиксированы основные интермедиаты (акватированный электрон и катион-радикал), возникающие при фотоионизации CBZ;
- 2) определены константы скорости основных реакций данных интермедиатов;
- 3) рассчитан квантовый выход, определены конечные продукты и предложен механизм фотодеградации CBZ.

Полученные данные представляют интерес для разработки методов водоочистки от устойчивых экотоксикантов, относящихся к классу РПСР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-43-00004).

Научный руководитель — канд. хим. наук И. П. Поздняков

УДК 544.15

Изучение оптоэлектронных свойств карбазолсодержащих спироби[индан]дионов

Д. Е. Самбурский, К. С. Иванов

ORĖL Research Lab
Новосибирский государственный университет

Одним из ведущих концептов создания современных флуоресцентных эмиттеров является механизм термически активируемой задержанной флуоресценции (TADF). Отличительной особенностью молекул, обладающих TADF, является небольшое значение разницы энергий S_1 и T_1 (ΔE_{ST}), которое необходимо для облегчения процесса обратной интеркомбинационной конверсии (RISC). Добиться этого можно при помощи пространственной ортогонализации донорного и акцепторного фрагментов молекулы за счет стерического отталкивания групп или жесткости молекулярной структуры.

В рамках данной работы исследованы механизмы люминесценции трех соединений (**s-DAA'D**, **h-DA**, **h-DA'**) с целью оценить потенциал их применения в качестве эмиссионных материалов в органических светодиодах.

С помощью циклической вольтамперометрии и флуориметрии для трех соединений измерены энергии ВЗМО и НСМО, а также энергии возбужденных триплетных и синглетных состояний. Относительно большие значения ΔE_{ST} (порядка 0,5–0,6 эВ) для всех трех соединений свидетельствуют о низкой вероятности реализации эффективных TADF-процессов в них. Возможно, это вызвано недостаточной ортогонализацией структурных блоков, что показано с помощью PCA (двугранный угол между двумя плоскостями порядка 50°).

Практически полное совпадение спектров поглощения соединений **s-DAA'D** и **h-DA'** позволяет сделать утверждение о том, что наиболее интенсивно в спиро-соединении поглощает именно дициано-фрагмент. Тем не менее рассчитанные из этих же спектров величины E_g оказались различными (для спиро-соединения эта величина на 0,09 эВ меньше), что является экспериментальным подтверждением реализации спиро-сопряжения в соединении **s-DAA'D**.

Также обнаружена температурная зависимость вида спектра эмиссии спиро-соединения (появление полосы эмиссии донорного фрагмента при пониженных температурах), приведшая к выводу о присутствии состояния переноса энергии, характеризующегося переносом энергии с одной π -подсистемы через спиро-линкер к эмиттеру. Возможность реализации Фёрстеровского транспорта энергии также косвенно подтверждается частичным перекрытием области испускания **h-DA** с областью поглощения **h-DA'**.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FSUS-2021-0014).

Научный руководитель — канд. хим. наук Е. А. Мостович

Изучение особенностей реакций гидрирования ненасыщенных углеводородов параводородом

С. В. Связов

Новосибирский государственный университет
Международный томографический центр, Новосибирск

Одним из наиболее перспективных методов гиперполяризации ядерных спинов является индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ).

Недавно была разработана перспективная каталитическая система для селективного гидрирования ацетилена — одноатомный катализатор Pd, нанесенный на дефектный графит-алмазный композит — Pd₁/ND@G. Также был разработан катализатор с другим распределением Pd (в виде кластеров) — Pd_н/ND@G. Оба катализатора продемонстрировали замечательные характеристики в селективном гидрировании пропина в пропилен. При этом показано, что катализатор с одноатомным распределением палладия Pd₁/ND@G значительно более активен в парном присоединении водорода к пропину по сравнению с катализатором Pd_н/ND@G: для Pd₁/ND@G максимально наблюдаемое усиление сигнала ЯМР для продукта реакции (пропилена) составило порядка 89, в то время как для Pd_н/ND@G — 15.

Для каталитического получения ядерных спиновых изомеров этилена перспективно использовать катализаторы гомогенного гидрирования. В данной работе использовался катализатор Уилкинсона ([Rh(PPh₃)₃Cl]) для селективного гидрирования ацетилена до этилена в CDCl₃. Показано, что в спектрах ЯМР ¹H раствора сразу после гидрирования параводородом наблюдаются сателлитные сигналы, за счет естественного содержания изотопа ¹³C, что косвенно подтверждает обогащение спиновых изомеров этилена.

Перенос поляризации с ядер ¹H на ядра ¹³C интересен для изучения механизмов релаксации в газовой фазе. В данной работе получали гиперполяризованный пропан в реакции гетерогенного гидрирования пропилена параводородом на Rh/TiO₂. Далее поляризацию переносили с ядер ¹H на ядра ¹³C пропана с помощью импульсной последовательности PH-INEPT. В результате максимальная наблюдаемая поляризация на ядрах ¹³C составила 0,07 ± 0,01 % и 0,030 ± 0,006 % для метильной группы [1-¹³C]пропана и метиленовой группы [2-¹³C]пропана соответственно. В итоге в данной работе удалось впервые зарегистрировать спектры ЯМР ¹³C гиперполяризованного газа.

Научный руководитель — д-р хим. наук, проф. И. В. Коптюг

УДК 544.176

**Теоретическое исследование динамики спинов
и их поляризации с использованием ЯМР спин-локингových
импульсов и неадиабатического переключения магнитных полей**

А. В. Снадин

Новосибирский государственный университет
Международный томографический центр, Новосибирск

В современном ЯМР получение спектральной информации основано на использовании импульсного возбуждения. Использование РЧ-полей с адиабатически изменяющейся амплитудой дает возможность для точного и эффективного управления спиновыми состояниями. Адиабатический процесс представляет собой медленное изменение условий, при котором населенности адиабатических состояний не меняются. Если система в начале была в собственном состоянии гамильтониана, она окажется в соответствующем собственном состоянии конечного гамильтониана.

Одним из наиболее перспективных и развивающихся методов гиперполяризации ядерных спинов служит индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ). В методах ИППЯ важно сохранять синглетный порядок двух протонов в продукте гидрирования параводородом для накопления такого синглетного продукта в течение времени жизни долгоживущего состояния с последующим переводом в интегральную поляризацию.

В данной работе проведено исследование сохранения синглетного порядка двух ядерных спинов (гидрирование параводородом) с использованием различных последовательностей, обеспечивающих спин-локинг. Сравнивались эксперименты по спин-локингу с постоянной амплитудой ω_1 РЧ-поля и использованием импульсной последовательности MLEV-16. Рассматривалось адиабатическое выключение РЧ-поля для этих последовательностей с целью перевода синглетного порядка пары спинов в интегральную поляризацию. Проведены численные сравнения с экспериментами по адиабатическому выключению РЧ-поля с постоянной частотой ω_1 , а также изучена динамика синглетного порядка в экспериментах по спин-локингу с учетом теории дипольной релаксации спинов.

Научный руководитель — д-р физ.-мат. наук, проф. Н. Н. Лукзен

Усиление сигнала ЯМР с помощью ядерного эффекта Оверхаузера и ИППЯ-разера

И. А. Трофимов

Международный томографический центр, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Существенным недостатком методов ЯМР и МРТ является их низкая чувствительность. Методы спиновой гиперполяризации позволяют создать неравновесную заселенность ядерных спиновых уровней, что на порядки усиливает сигнал ЯМР. Индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ) позволяет гиперполяризовать различные соединения путем парного присоединения молекул параводорода к молекулам ненасыщенного предшественника. Метод ИППЯ не подходит для гиперполяризации большого ряда веществ, поскольку для них не существует соответствующих ненасыщенных предшественников.

В данной работе показано, что после гидрирования винилацетата параводородом в магнитном поле Земли и переноса образца в спектрометр ЯМР с магнитным полем 7,05 Тл можно наблюдать эффект ИППЯ-разера (*raser* — от англ. *Radio Amplification by Stimulated Emission of Radiation*). В спектрах ЯМР он проявляется в уширении абсорбционных и сужении эмиссионных сигналов. Обнаружено, что если в такой раствор добавить «постороннее» вещество, то на ядрах ^1H в их составе возникнет гиперполяризация. Благодаря этому эффекту удалось гиперполяризовать ядра ^1H в ряде молекул. К ним относятся спирты (метанол, этанол, 1,1,1,3,3,3-гексафторпропанол, этиленгликоль и бензиловый спирт), а также апротонные субстраты: ТГФ, ДМФА, хлороформ и бензол. Максимальное усиление сигнала (*SE*) наблюдалось для хлороформа ($SE = 11,7$). Установлено, что наличие ИППЯ-разера критически важно для переноса поляризации: в его отсутствие поляризация «посторонних» молекул не наблюдается. Также показано, что насыщение сигнала CH_3 -группы этилацетата многократным приложением селективных 90° -импульсов приводит к усилению поляризации на ядрах ^1H «посторонних» молекул. Насыщение сигнала CH_2 -группы этилацетата приводит к уменьшению протонной поляризации по сравнению со стандартным экспериментом без применения селективных импульсов.

Установлено, что ИППЯ-разер приводит к подавлению эмиссионного сигнала CH_3 -группы этилацетата, в результате чего этилацетат имеет суммарную неравновесную положительную поляризацию. Посредством ядерного эффекта Оверхаузера эта поляризация переносится с молекул этилацетата на «посторонние» молекулы в растворе. Выявлена корреляция между *SE* и T_1 для различных субстратов и для одного субстрата при разных температурах. Также, используя данный подход, удалось получить гиперполяризацию на ядрах ^{19}F в молекулах ряда фторорганических веществ; наибольшее усиление сигнала наблюдалось для 1,1,1,3,3,3-гексафторпропанола ($SE = 1,6$).

Научный руководитель — канд. хим. наук О. Г. Сальников

УДК 537.6+544

Магнитно-структурные корреляции в пиридил-замещенных нитронилнитроксильных радикалах

П. А. Чернавин

Новосибирский государственный университет

Активное развитие области химии, связанной с дизайном молекулярных магнетиков на основе координационных соединений переходных металлов со стабильными органическими свободными радикалами, обусловлено высокой вариативностью физико-химических свойств данного класса соединений. Магнитные свойства данных систем связаны с наличием ферромагнитных или антиферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, которые можно разделить на внутримолекулярные (между ионом металла и радикалами) и межмолекулярные взаимодействия, возникающие из-за коротких контактов радикальных фрагментов друг с другом. Для систематизации накопленной информации и установления общих механизмов возникновения обменных взаимодействий исследователи прибегают к поиску корреляций между структурой и магнитными свойствами.

В данной работе проведено исследование магнитно-структурных корреляций для ряда пиридил-замещенных нитронилнитроксидов **L-R** ($R = \text{Me}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}, c\text{-Pe}, c\text{-Hex}, \text{Ph}, \text{OMe}$). Анализ кристаллической структуры с использованием результатов квантово-химических расчетов позволил выявить эффективные каналы обменных взаимодействий и установить магнитную структуру **L-R**. На основе полученных данных подобраны подходящие модели обменно-связанного кластера и выполнен анализ экспериментальных магнетохимических данных (температурные зависимости магнитной восприимчивости χ_M и эффективного магнитного момента μ_{eff}) с использованием уравнения Ван-Флека. Для радикала L-Me обнаружено, что квантово-химические расчеты с использованием данных структуры при комнатной температуре не согласуются с данными зависимости μ_{eff} от температуры. Исследование структуры при 140 К показало, что происходит структурный переход при понижении температуры, в результате которого меняется магнитный мотив.

Научный руководитель — канд. хим. наук А. С. Богомяков

УДК 544

Исследование композиционных материалов на основе полиэтиленимина в процессе сорбции углекислого газа

А. Ж. Шешковас

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

В связи с проблемой повышения содержания углекислого газа в атмосфере все больше внимания уделяется разработке технологий для поглощения CO_2 из газовых смесей. Часто для улавливания CO_2 используют водные аминовые растворы, которые вызывают коррозию оборудования и достаточно быстро деградируют. Неплохой заменой этим абсорбентам могут стать материалы на основе полиэтиленимина (ПЭИ). Основным недостатком ПЭИ — высокая вязкость, которая является причиной низкой скорости поглощения CO_2 . Один из способов улучшения динамики хемосорбции — диспергирование ПЭИ. Поэтому важной задачей является исследование сорбционных свойств материалов, получаемых путем нанесения ПЭИ на поверхность носителей с разной пористой структурой.

В данной работе в качестве носителей использовались алюмооксидные материалы с различной пористой структурой, в том числе полученные методом темплатного синтеза. Цель работы — изучение зависимости сорбционных характеристик полученных композитных материалов от пористой структуры конкретного носителя (объем пор и распределение макро- и мезопор), концентрации ПЭИ и сравнение разных материалов с одинаковой степенью заполнения пор активным веществом.

Композитные сорбенты для одной серии опытов готовили методом пропитки пористой матрицы спиртовым раствором ПЭИ с заданной концентрацией. Сушку материала проводили сначала на воздухе при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$, а затем при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в токе Ar. Изучение сорбционных характеристик полученных материалов проводили в проточном адсорбере. Сорбционную емкость материалов определяли при температуре $30\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием газовой смеси, содержащей 15 об. % CO_2 . Регенерацию сорбента осуществляли путем нагрева до $100\text{ }^\circ\text{C}$ в токе Ar.

Показано, что сорбционная емкость материалов на основе одного и того же носителя при повышении степени заполнения пор проходит через максимум. Кроме того, для разных носителей при одинаковом процентном заполнении пор (30 %) получаются примерно одинаковые сорбционные емкости по CO_2 в расчете на 1 моль ПЭИ. При этом сорбционные величины, отнесенные на массу материала, прямо пропорциональны массовому содержанию ПЭИ.

Научный руководитель — канд. хим. наук Ж. В. Веселовская

УДК 536.77, 541.8, 544.725.2

Изучение поведения молекул диоксадэта в воде и липидных мембранах методами молекулярной динамики

Е. А. Якуш

Новосибирский государственный университет
Институт химической кинетики и горения
им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

Диоксадэт — это небольшая молекула из класса алкилирующих этилениминов, которая была разработана и активно изучается в НМИЦ онкологии им. Н. Н. Петрова. Экспериментально доказано, что диоксадэт является эффективным противоопухолевым средством. Препарат прошел вторую фазу клинических испытаний, одобрен к производству и применению в клинической практике. По сравнению с другими соединениями своего класса он менее токсичен и имеет меньше побочных эффектов.

Совершенствованию препарата препятствует практически полное отсутствие точных сведений о механизме его действия. Поэтому данное исследование посвящено физико-химическим свойствам препарата в воде и липидных мембранах.

Для проведения компьютерных экспериментов использовался пакет GROMACS. Параметризация молекулы осуществлена с помощью онлайн-ресурсов (ATB, PRODRG, SwissParam) и пакета программ AmberTools. Необходимые для параметризации квантовые расчеты проводились в Gaussian методом Хартри — Фока и на основе функционала B3LYP с одинаковым для обоих расчетов базисом 6-31G*. Такие способы параметризации были выбраны, так как являются наиболее распространенными в молекулярной динамике.

С каждой из полученных моделей проведен расчет свободной энергии Гиббса растворения одной молекулы диоксадэта в воде алхимическим способом и постобработкой MBAR. По результатам этого расчета для двух выбранных моделей проведен расчет энтальпии и энтропии растворения. Результаты говорят о гидрофильности диоксадэта. Также проведено моделирование двух, трех и четырех молекул в воде. Построение пространственного распределения молекул относительно друг друга показало, что веществу свойственно образование ассоциатов в воде.

Также проведены моделирования одной молекулы диоксадэта вблизи мембраны, составленной из фосфолипидов DOPC и DSPC, и расчет профиля свободной энергии Гиббса прохождения диоксадэта через каждую из мембран для различных параметризаций. Во всех случаях показано, что нахождение в мембране является выгодным процессом, рассчитана проницаемость мембраны.

Научный руководитель — канд. физ.-мат. наук А. В. Ким

ХИМИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 544

Электрические свойства композитов $(1-x)\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \cdot x\text{MgO}$

И. А. Анохина^{1,2}, А. Ф. Бузина¹, В. Н. Фролова¹

¹Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург

²Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН, Екатеринбург

Проблема работоспособности материалов в высокотемпературной агрессивной оксидно-галогенидной среде литиевых расплавов продолжает оставаться актуальной. Для прямого измерения содержания кислорода в таких расплавах необходим коррозионностойкий материал, имеющий высокую проводимость по ионам кислорода. Поэтому в настоящей работе изучалась возможность использования цирконата гадолиния $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора, обладающего проводимостью по ионам O^{2-} , в расплавах LiCl , $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$.

С целью повышения спекаемости керамики $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [1], что, в свою очередь, значительно снижает пропитку рабочего материала в расплавах LiCl , $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$, были изготовлены композиты $(1-x)\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \cdot x\text{MgO}$, где $x = 0,05; 0,07; 0,1$, и исследованы их электрические свойства.

Предварительно перетертые в стехиометрических количествах порошки Gd_2O_3 и ZrO_2 смешивались с $\text{Mg}(\text{OH})_2$, предварительно полученным осаждением из раствора. Полученная шихта перетиралась в планетарной мельнице в течение 2 ч со скоростью 700 об/мин, сушилась и прессовалась в виде цилиндров, после чего отжигалась при $T = 1500^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии в комбинации с энергодисперсионным микроанализом показано, что полученная керамика состоит из основной фазы $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора и оксида MgO , равномерно распределенным между зернами $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Для композитных твердых электролитов получены данные по температурным зависимостям электропроводности, измеренной методом импедансной спектроскопии на воздухе. Показано, что присутствие непроводящей добавки MgO в количестве до 7 мас. % не оказывает существенного влияния на величину общей электропроводности и энергию активации и обеспечивает получение высокоплотной керамики при более низкой температуре.

Особенности взаимодействия $(1-x)\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \cdot x\text{MgO}$, где $x = 0,05; 0,07; 0,1$, с расплавами LiCl , $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ продолжают исследоваться.

1. Ma J. Y. et al. Fabrication, Characterization, and Acid Solubility of MgO-Nd₂Zr₂O₇ Composite Ceramics for Inert Matrix Fuel // J. Aust. Ceram. Soc. 2020. Vol. 56. P. 895–903.
2. Duan J. et al. Effect of MgO Doping on Densification and Growth Behavior of Gd₂Zr₂O₇ Ceramics by Microwave Sintering Process // Appl. Phys. A. 2019. Vol. 125, № 8. С. 556.

Научный руководитель — д-р хим. наук, проф. И. Е. Анимица

**Формирование с использованием аддитивных технологий
и исследование физико-химических свойств анода твердооксидного
топливного элемента на основе композита NiO/CGO**

А. Д. Асмедьянова

Новосибирский государственный университет
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными электрохимическими генераторами энергии, обладающими наибольшей эффективностью среди ТЭ, а также универсальностью по отношению к выбору топливного газа, экологичностью и относительно высокой химической стабильностью. В последнее десятилетие активно развивается 3D-печать ТОТЭ, позволяющая сократить количество технологических стадий производства, увеличить коэффициент использования материала, улучшить эксплуатационные и мощностные характеристики ТОТЭ, усовершенствовав геометрию и микроструктуру, а также сформировать уникальную текстуру и форму изделия.

Цель данной работы — изготовление анода ТОТЭ планарной геометрии на основе композита NiO/CGO с применением уникального метода прямой струйной печати (DIW) с последующей селективной лазерной обработкой, интегрированной в 3D-принтер [1]. Изготовлена и охарактеризована серия анодных паст для печати; исследовано влияние органических наполнителей и параметров механохимической обработки на характеристики пасты (вязкость, распределение частиц по размерам, стабильность).

Параметры печати (скорость, давление, количество слоев, тип подложки), лазерной постобработки (скорость и мощность) и термической обработки (скорость, конечная температура, время выдержки) оптимизированы для получения однородного пористого анода с развитой поверхностью.

Изготовленный анод охарактеризован методами РФА, сканирующей электронной микроскопии (анализ микроструктуры), пикнометрии (определение истинной пористости) и БЭТ (определение удельной площади поверхности). Исследована зависимость микроструктуры, пористости и прочности на изгиб анода от мощности лазерной обработки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 21-79-30051).

1. Bagishev A., Titkov A., Vorobyev A. et al. Development of Composite Electrode Materials Based on Nickel Oxide for Additive Manufacturing of Fuel Cells // MATEC Web Conferences. 2021. Vol. 340.

Научный руководитель — канд. хим. наук А. И. Титков

УДК 544.653.23

**Фотонные кристаллы и оптические микрорезонаторы
на основе пористого анодного оксида титана
для фотокаталитических применений**

М. А. Белокозенко

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Пористый анодный оксид титана (АОТ) является перспективным материалом для фотокатализа, фотовольтаики и сенсорики. На основе АОТ можно получать фотонные кристаллы (ФК), отличительной особенностью которых является наличие фотонных запрещенных зон (ФЗЗ). На краях ФЗЗ реализуется эффект «медленного света», приводящий к более интенсивному взаимодействию света с веществом, что может быть использовано для повышения фотокаталитической активности TiO_2 . Путем введения дефекта в структуру ФК возможно образование оптических микрорезонаторов (ОМ) на основе АОТ. В таких структурах свет многократно отражается внутри введенного дефекта, образуя стоячие волны с определенными резонансными частотами, тем самым вызывая локализацию света внутри материала, что также может способствовать увеличению фотокаталитической активности TiO_2 .

Цель данной работы — разработка методики синтеза ФК и ОМ на основе АОТ с заданными оптическими характеристиками и исследование фотокаталитической активности полученных структур.

Для синтеза ФК на основе АОТ титан анодировали во фторидсодержащем электролите на основе этиленгликоля при периодически изменяющемся напряжении (U) между значениями 50 и 70 В от заряда анодирования (Q). Затем к полученным ФК с количеством периодов $N = 30$ прикладывали постоянное напряжение в интервале 35–60 В в течение 30–240 мин. Показано, что, варьируя время и значение прикладываемого постоянного напряжения, можно точно контролировать положение ФЗЗ ФК на основе АОТ. В свою очередь, введение дефекта в структуру ФК (сдвиг фазы прямоугольной волны на π после 10 периодов) с последующим анодированием структуры при постоянном напряжении 50 В в течение 1 ч приводит к формированию ОМ, резонансная зона которого находится на длине волны 680 нм.

Фотокаталитическая активность ФК, положение ФЗЗ которых лежит в диапазоне 386–463 нм, при воздействии УФ-излучения увеличивается по мере отдаления максимума ФЗЗ от края поглощения электронной запрещенной зоны TiO_2 (~ 378 нм для фазы анатаза). Фотокаталитическая активность ФК с положением ФЗЗ 463 нм на 26 % выше по сравнению с нанотрубками TiO_2 , не обладающими периодической структурой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00946.

Научные руководители — канд. хим. наук С. Е. Кушнир, канд. хим. наук Н. А. Саполетова

**Синтез амминборана и изучение влияния
условий его перекристаллизации на реакционную способность
в твердофазном дегидрировании**

В. Р. Бутенко

Новосибирский государственный университет

Водородное топливо рассматривается как возможная альтернатива углеводородных энергоносителей. Данный переход требует создания эффективных систем хранения и генерации H_2 . Активно изучаются неорганические гидриды, среди которых амминборан (NH_3BH_3 , АБ) — лидер по содержанию водорода (19,6 мас. %) и стабильности. H_2 из АБ можно извлекать различными способами. Активно изучаются процессы его твердофазного дегидрирования: $nNH_3BH_3 = [NH_2BH_2]_n + nH_2$ (1). При этом низкая температура выделения первого моля H_2 из АБ (~ 90–100 °С) позволяет сочетать экзотермический процесс гидролиза АБ с процессом его термолиза.

Анализ литературы показывает, что в исследованиях широко используется выпускаемый промышленностью реактив. При этом влиянию характеристик частиц АБ на кинетику процессов его дегидрирования практически не уделяется внимания. Из-за когезии размер частиц АБ сложно изменить механически, поэтому требуется развитие методик его перекристаллизации.

Цель данной работы — синтез образцов АБ с различными характеристиками и сопоставление кинетики его твердофазного дегидрирования (1) в различных режимах нагревания: (I) неизотермический с использованием кинетики Киссинджера и (II) изотермический с рассмотрением кинетики Аврами — Ерофеева.

Варьированием условий получены и охарактеризованы три образца: АБ-1, состоящий из прочных агрегатов игольчатых частиц (~ 200 мкм); высокодисперсный АБ-2 с частицами разнообразных форм (< 40 мкм); впервые получен нитчатый образец АБ-3 (~ 1–3 см в длину, ~ 200–400 мкм в ширину), состоящий из микронитей. При изучении АБ-3 методом инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа найдены маркеры такой формы частиц.

Сравнение кинетических параметров показало, что реакционная способность увеличивается в ряду: АБ-2 > АБ-3 > АБ-1. Найдена корреляция между температурой плавления образцов и температурой максимума скорости выделения H_2 (1) в режиме I. Высказано предположение о том, что относительно высокая реакционная способность упорядоченного нитчатого АБ-3 обусловлена формой и структурой его частиц. Его применение позволяет повысить безопасность работы с АБ, так как снижается концентрация пыли гидрида в воздухе, приводящей к ожогам слизистой оболочки.

Научный руководитель — канд. хим. наук О. В. Комова

УДК 544.478.02

Синтез прочного гранулированного носителя катализатора гидроочистки на основе метастабильных фаз оксида алюминия

В. А. Вдовиченко

Новосибирский государственный университет
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Увеличение потребности в моторных топливах одновременно с ухудшением качества добываемой нефти стимулируют развитие нефтепереработки остаточного нефтяного сырья. Оптимальным является гидрооблагораживание нефтяных остатков с очисткой от примесей серы, металлов и азота и получением светлых нефтепродуктов. Процессы гидропереработки подразумевают каталитическую конверсию высоковязкого сырья при давлении водорода 70–200 атм, что накладывает требования на носитель: повышенная прочность и развитая пористая структура для снижения диффузионных и гидравлических торможений. Каждая стадия требует свой тип катализатора на основе крупнопористого оксида алюминия (ОА). Так, для катализатора гидрокрекинга дополнительно необходимо наличие кислотных центров на поверхности носителя. Эти факторы обуславливают использование метастабильных форм ОА.

Одним из перспективных решений является синтез блочных материалов со структурированными макроканалами. Получение таких блоков на основе η - или γ - Al_2O_3 — комплексная задача: необходимо не только подобрать оптимальную геометрию полостей и изучить способы их заполнения, но и определить состав и способы обработки предшественника ОА для соблюдения баланса «прочность — текстура — кислотность». Таким образом, цель данного этапа — найти корреляцию прочности и текстуры гранулированного ОА с условиями приготовления. Для этого варьировали предшественник, изучая влияние основной фазы гидроксида алюминия и содержания воды на прочность, использовали пептизаторы и пластификаторы разной природы для улучшения текстурных характеристик и процесса формирования гранул.

Полученные образцы исследованы набором физико-химических методов. Показано, что в качестве предшественника следует выбирать мелкодисперсный порошок гидроксида алюминия. Использование аммиака в качестве пептизатора приводит к критическому снижению прочности носителей, в отличие от азотной кислоты. Введение добавок (этанол, диэтиленгликоль) значительно увеличивает формуемость предшественника, а высокомолекулярные пластификаторы способствуют консолидации частиц. Таким образом определены оптимальные условия синтеза прочных носителей с необходимыми свойствами.

Научный руководитель — канд. хим. наук А. И. Лысиков

УДК 544.58

Синтез минералоподобной керамики SrWO₄ со структурой шеелита и радиоизотопный продукт на ее основе

С. С. Грибанова, Д. В. Грицук, А. Е. Иванова, А. О. Лембиков

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

Представлен эффективный метод гидротермального синтеза нанокристаллического порошка SrWO₄ со структурой шеелита [1] и искрового плазменного спекания (ИПС) керамики [2] на его основе. Состав, морфология и структура образцов при различных температурных условиях синтеза изучены методами РЭМ, ЭДС и РФА. Обнаружено, что в диапазоне температур 90–180 °С, выбранном для исследования, фазовый состав образцов остается неизменным, за исключением образца с самой низкой температурой, который имеет меньшую интенсивность дифракционных максимумов и наименьший размер кристаллитов по сравнению с другими образцами. Этот вывод подтверждается размерами кристаллитов, рассчитанными методом Уильямсона — Холла [3] для исследованных вольфраматов, которые составляют 30,6; 61,5; 67,9 и 181,2 нм для образцов, полученных при 90, 120, 150 и 180 °С соответственно. Эффективность сверхбыстрого (в течение нескольких минут) спекания нанокристаллического SrWO₄ порошка описывается динамикой его уплотнения в зависимости от времени и температуры ИПС. Температура образования определена для однофазной керамики SrWO₄ с высокой относительной плотностью и низкой скоростью выщелачивания стронция (ГОСТ Р 50926–96), которая востребована в качестве матриц для надежной иммобилизации высокоэнергетического радионуклида стронция-90. Впервые был реализован метод получения композитного материала из керамики состава SrWO₄ и высоколегированной стали, соединенный ИПС, в качестве испытательного изделия открытого источника ионизирующего излучения. Способ заключается в диффузионном спекании материалов в одну стадию при 1000 °С в течение 5 мин с обязательным использованием спекающей добавки в виде смеси металлов.

1. Liao J. et al. Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence of SrWO₄:Tb³⁺ Novel Green Phosphor // Mater. Res. Bull. 2009. Vol. 44, № 9.
2. Olevsky E. A., Dudina D. V. Field-assisted Sintering: Science and Applications // Field-Assisted Sintering: Sci. Appl. 2018.
3. Ungár T. Strain broadening caused by dislocations // Mater. Sci. Forum. 1998. Vol. 278–281, № PART 1.

Научный руководитель — канд. хим. наук Е. К. Папынов

УДК 548.33

**Исследование молекулярных кристаллов,
способных к значительной пластической деформации
расчетными методами**

А.С. Дубок

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

В 2005 г. впервые стало известно о феномене пластически деформируемых органических кристаллов. До этого полагалось, что органические кристаллы являются хрупкими при температурах значительно ниже температуры плавления. В последующих работах на основании выборки из нескольких десятков органических кристаллов была предложена структурная модель, тем не менее являющаяся качественной, что сказывается на ее предсказательной силе. Для перехода к количественной оценке можно использовать компьютерное моделирование методами квантовой химии и молекулярной механики, но, несмотря на развитие расчетных методов, до сих пор непонятно, как именно выявить гнущиеся органические кристаллы и отличить их от хрупких. Ответ на этот вопрос открывает перспективу создания материалов будущего, в том числе с изменяющимися в зависимости от степени деформации электрической проводимостью, оптическими свойствами.

В качестве системы исследования выбран пиразинамид. Он обладает несколькими полиморфными модификациями, одна из которых способна к значительному пластическому изгибу, в то время как другая разрушается при трехточечном изгибе.

Цель данной работы — выявление численных подходов, позволяющих описать способность к значительной пластической деформации в органических кристаллах на примере пиразинамида.

В ходе исследования проведен кристаллографический анализ и произведен расчет оптимизированных структур четырех форм пиразинамида, из энергетических характеристик оценена их относительная стабильность. Рассчитаны энергии отдельных связей и кристаллических решеток форм пиразинамида. Рассчитаны энергии межслоевых взаимодействий и найдены корреляции со способностью кристаллов гнуться.

Научный руководитель — канд. хим. наук Д. А. Рычков

Повышение ионной проводимости тонкопленочных твердотельных электролитов гранатового типа

М. Е. Егамкулов, А. К. Шонгалова, А. О. Муканова

Институт аккумуляторов, Назарбаев Университет,
Нур-Султан, Казахстан

Одним из приоритетов в разработке эффективных тонкопленочных твердотельных микроаккумуляторов является увеличение их ионной проводимости. Благодаря достаточно высокой термической стабильности, высокой ионной проводимости (10^{-3} – 10^{-4} См/см) и широкому электрохимическому окну среди различных твердых электролитов гранатовый $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) с кубической структурой является потенциальным кандидатом.

LLZO может существовать в двух полиморфных модификациях, кубической (с-LLZO) и тетрагональной (t-LLZO) фазах. Ранее проведенные исследования показали, что с-LLZO легко переходит в фазу t-LLZO при комнатной температуре, что приводит к снижению ионной проводимости на два порядка. Для стабилизации кубической фазы при комнатной температуре возможно применение легирования высоковалентными катионами, которое создает дополнительные вакансии Li, тем самым улучшая ионную проводимость. Исходя из этого принципа, для замещения катионов в позиции Li или Zr используются следующие примеси: Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , In^{3+} . Еще одним способом увеличения ионной проводимости является получение электролита LLZO с плотной структурой и высокой концентрацией лития. Однако достижение высоких значений ионной проводимости в тонкопленочной форме является проблематичной задачей из-за дефицита лития, возникающего в большинстве методов осаждения.

В данной работе мы представляем способ получения тонких пленок LLZO путем совместного высокочастотного магнетронного распыления мишени Li_2O из мишеней, изготовленных из коммерческого и синтезированного порошка. Совместное распыление оксида лития позволяет компенсировать потери лития и повышает стабильность фазы тонкой пленки LLZO.

Исследование выполнено при поддержке научного гранта № AP08052231 «Разработка твердого электролита с высокой ионной проводимостью для следующего поколения литий-ионных аккумуляторов» и научно-целевой программы № 51763/ПЦФ-МЦРОАП РК-19 «Новые материалы и устройства для обороны и аэрокосмического применения» МЦРИАП РК на 2021–2023 годы.

Научный руководитель — Ph. D. А. О. Муканова

УДК 547+54.05

Получение композиционных материалов на основе поли-ε-капролактона и модифицированного гидроксиапатита

С. А. Карасева

Томский государственный университет

Композиционные материалы на основе биоразлагаемых полимеров и неорганических наполнителей успешно применяются для замены поврежденных органов и тканей. Среди огромного разнообразия биоразлагаемых полимеров особое место занимает класс биоразлагаемых полиэфиров, в частности поли-ε-капролактон (ПКЛ). В качестве неорганического наполнителя используют гидроксиапатит (ГА). Свойства композиционных материалов во многом зависят от способа получения. Как показывают предыдущие исследования, наиболее перспективным способом их получения является *in situ* метод, т. е. непосредственно в реакционной смеси. Однако при синтезе композиционных материалов большая часть ГА не связывается с ПКЛ, поэтому открытым остается вопрос об усилении химической связанности ГА и полимерной матрицы. Данную проблему можно решить, прибегнув к модификации ГА за счет функциональной модификации поверхности.

Цель работы — модификация ГА лимонной кислотой и получение композиционных материалов на его основе с ПКЛ методом *in situ* полимеризации.

Перед модификацией часть ГА прокаливали при температуре 800 °С. Для модификации поверхности ГА использовали лимонную кислоту. Реакцию проводили в среде ДМФА при температуре 150 °С в течение 24 ч. По окончании синтеза ГА промывали и фильтровали на бумажном фильтре. Полученный осадок сушили при температуре 80 °С. Для получения композиционных материалов брали 5 г ε-капролактона и добавляли 10 масс. % ГА двух типов: модифицированный непрокаленный ГА и модифицированный прокаленный ГА. В качестве катализатора применяли октоат олова. Реакцию проводили в ампулах в бане ротационного испарителя при температуре 170 °С в течение 5 ч. По окончании синтеза образцы отливали в виде пленок.

Методом ИК-спектроскопии показано, что в спектре модифицированного ГА (прокаленный и непрокаленный) присутствуют все характеристические полосы, наблюдаемые в спектре лимонной кислоты, которые смещены в длинноволновую область, что подтверждает взаимодействие ГА и модификатора. Методом гель-проникающей хроматографии установлено, что в случае прокаленного модифицированного ГА возможно получение образцов с более высокой молекулярной массой, чем в случае непрокаленного модифицированного ГА.

Научный руководитель — канд. хим. наук В. В. Ботвин

Синтез катион-разупорядоченного оксифторида лития со структурой каменной соли – катодного материала для литий-ионных аккумуляторов

А. А. Криницына

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

В последние годы катодные материалы с разупорядоченной структурой каменной соли и избыточным содержанием лития на основе смешанно-катионных оксидов и оксифторидов переходных металлов с общей формулой $\text{Li}_x\text{M}_1(\text{M}_2)_y\text{O}(\text{F})_z$ стали рассматривать как новый перспективный класс катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Благодаря включению в их структуру переходных металлов M_2 (d^0) с высокой валентностью можно увеличить содержание лития в соединении и его удельную емкость. Показано, что частичное замещение кислорода на фтор в $\text{Li}-\text{M}_1-\text{M}_2(d^0)-\text{O}$ приводит к увеличению рабочего напряжения и удельной емкости и, как результат, к высокой плотности энергии.

Цель данной работы — исследование механически стимулированного твердофазного метода синтеза катодного материала на основе катион-разупорядоченного оксифторида лития со структурой каменной соли $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,625}\text{Nb}_{0,175}\text{O}_{1,95}\text{F}_{0,05}$, изучение его кристаллической структуры и электрохимических свойств.

В работе изучено влияние механической активации и температуры отжига на процесс образования $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,625}\text{Nb}_{0,175}\text{O}_{1,95}\text{F}_{0,05}$. Показано, что образец кристаллизуется в разупорядоченной структуре каменной соли (пр. гр. $Fm-3m$). Проведено уточнение параметра кристаллической решетки по методу Ритвельда ($a = 4,1907 \text{ \AA}$). Морфологию изучали методами СЭМ и ПЭМ. Частицы имеют произвольную форму, их размер составляет от 0,5 до 3–5 мкм. Локальную структуру и степень упорядочения исследовали методами ^7Li MAS ЯМР- и ЭПР-спектроскопии. Обнаружено образование ассоциатов, состоящих из ионов Mn. Наблюдаемые методом ЭПР парамагнитные центры отнесены к ассоциатам $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$. Методом гальваностатического циклирования показано, что в процессах (де)интеркаляции Li^+ в(из) $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,625}\text{Nb}_{0,175}\text{O}_{1,95}\text{F}_{0,05}$ принимает участие две окислительно-восстановительные пары $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и O^{2-}/O^- . Обратимая разрядная емкость при скорости циклирования C/40 составляет 180 мАч/г.

Научный руководитель — канд. хим. наук Н. В. Косова

УДК 539.23

Исследование 2D-3D-перехода при изменении стехиометрических условий на поверхности слоя GaN

Я. Е. Майдэбура

Институт физики полупроводников
им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск

В последние десятилетия большой интерес вызывают исследования III-N-полупроводников, таких как InN, GaN, и AlN, так как вкупе с их твердыми растворами возможно расширить спектральный диапазон работы светоизлучающих и фотоприемных устройств. Однако наличие структурных дефектов и дислокаций несоответствия в выращиваемых структурах III-нитридов является проблемой при создании устройств на их основе. Решением является создание 3D-наноструктур, так называемых квантовых точек (КТ). Так, КТ GaN/AlN могут служить источниками одиночных фотонов при комнатной температуре, для создания светодиодов и лазерных диодов в УФ и видимом диапазонах, а также в высокоскоростных ИК-фотодетекторах. Для реализации устройств на основе КТ GaN необходим точный контроль параметров сформированных КТ, что является проблемой. Для решения проблемы необходимо исследовать механизмы формирования КТ GaN.

Образцы выращивались на установке МЛЭ с аммиаком в качестве источника азота СВЕ-32 Riber. Изменение состояния морфологии поверхности слоя GaN во время эксперимента исследовано *in situ* методом дифракции быстрых электронов на отражение. В результате получены кинетики интенсивности 3D-рефлекса при отключении аммиака для различных температур, а также кинетика 3D-рефлекса при последовательном изменении температуры подложки в низком потоке аммиака.

Для объяснения механизмов, которые приводят к формированию КТ (2D-3D-переход), а также особенностей 2D-3D-перехода разработана кинетическая модель в форме системы дифференциальных уравнений. Модель решается численно в MATLAB методом конечных разностей. Рассчитанное с помощью модели изменение элементного состава на поверхности GaN с учетом положения адсорбированных частиц было связано с изменением поверхностной энергии слоя GaN после отключения аммиака. В результате сравнения экспериментальных кривых интенсивности 3D-рефлекса и рассчитанных кривых поверхностной энергии удалось объяснить механизмы 2D-3D-перехода и его особенности: немонотонное поведение интенсивности 3D-рефлекса GaN, когда первоначальное увеличение сменяется уменьшением; уменьшение максимального значения интенсивности 3D GaN рефлекса при выключении потока аммиака с ростом температуры; уменьшение времени задержки 2D-3D-перехода с ростом температуры.

Научный руководитель — д-р физ.-мат. наук К. С. Журавлев

Изучение свойств твердого электролита LATP при поликатионном замещении

А. Машекова^{1,2}, Е. Балташ¹, И. Трусов¹, А. Муканова^{1,2}

¹Институт аккумуляторов, Нур-Султан, Казахстан

²Назарбаев университет, Нур-Султан, Казахстан

Разработка твердотельных электролитов (ТЭ) для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является одним из наиболее востребованных направлений развивающихся систем хранения энергии. Замена легковоспламеняющихся, небезопасных и токсичных жидких электролитов на твердотельные может не только повысить безопасность ЛИА, но также увеличить их срок службы за счет снижения интенсивности процессов деградации. Заявленными преимуществами фосфатных ТЭ являются их электрохимическая стабильность, механическая прочность и проводимость по Li^+ , которая составляет от 10^{-3} до 10^{-5} См см^{-1} . Среди них керамика типа NASICON со стехиометрией $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) привлекает пристальное внимание благодаря химической стабильности, высокой ионной проводимости по литию и низкой себестоимости. Однако недостатком LATP является то, что при контакте с металлическим литием Ti^{4+} восстанавливается до Ti^{3+} , что приводит к деградации поверхности электролита и, соответственно, понижению его ионной проводимости. В данной работе предложено подавить восстановление титана с целью улучшения стабильности ТЭ путем введения в структуру элементов с более высоким восстановительным потенциалом в присутствии Al. В частности, исследовалось влияние допирования LATP четырехвалентными и двухвалентными катионами (Zr, Hf, Ca, Mg, Sr) на проводимость по ионам Li^+ . Установлено, что внедрение Zr, Hf в систему LATP не повлияло на общую проводимость образцов, в то время как Ca, Mg, Sr привели к уменьшению ее на порядок. В работе проведен синтез материалов и исследованы их структурные и морфологические характеристики, а также свойства ионной проводимости. Результаты этой работы продемонстрировали, что существует возможность формирования NASICON с более высокой устойчивостью к восстановлению лития благодаря более низкому содержанию титана.

Научный руководитель — Ph.D. А. Муканова

УДК 546.93+54-19

Физико-химическое исследование взаимодействия иридия с карбидом циркония

Я. А. Никифоров

Новосибирский государственный университет

Благодаря высокой температуре плавления, теплопроводности и абляционной устойчивости карбид циркония представляет большой интерес в качестве одного из компонентов материалов и покрытий, предназначенных для работы при температурах выше 2000 °С. Такие материалы наиболее востребованы при создании деталей и узлов нового поколения аэрокосмической техники. Другим важным компонентом сверхвысокотемпературных материалов является иридий. Он обладает высокой температурой плавления, высокой прочностью и низкой скоростью рецессии в кислороде. Известно, что при температурах выше 1000 °С ZrC и иридий реагируют друг с другом с образованием интерметаллида $ZrIr_3$ [1]. Однако исследования этой системы малочисленны, и на данный момент остается ряд неисследованных вопросов, например: возможность образования других интерметаллидов, существующих в системе Zr-Ir, состав образующейся фазы $ZrIr_3$, свойства этого интерметаллида.

Цель данной работы — физико-химическое исследование взаимодействия иридия с карбидом циркония в температурном интервале 1000–1600 °С.

Были приготовлены смеси порошков ZrC и Ir в мольном соотношении 1 : 1 и 1 : 3, смеси были нагреты до заданной температуры в интервале 1000–1600 °С и выдержаны при заданной температуре в течение 1 ч в вакууме. Для уточнения состава продукта проведено горячее прессование смеси ZrC : Ir = 1 : 3 при 1600 °С в течение 4 ч с одноосной нагрузкой 3 МПа. Изучены морфология, фазовый и элементный анализ продуктов методами СЭМ/ЭДС, качественного и количественного РФА.

Установлено, что взаимодействие иридия с ZrC начинается при 1100 °С с образованием единственного продукта — $ZrIr_3$. При дальнейшем увеличении температуры количество продукта возрастает, других интерметаллидов не обнаружено. Образующийся $ZrIr_3$ представляет собой ряд твердых растворов, область гомогенности которых определена из анализа ширины рефлексов на рентгенограммах.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (№ 18-19-00075).

1. Brewer L., Wengert P. R. Transition Metal Alloys of Extraordinary Stability; An Example of Generalized Lewis-Acid-Base Interactions in Metallic Systems // Metall. Trans. 1973. Т. 4. № 11. С. 2674.

Научный руководитель — д-р хим. наук Н. И. Бакланова

Термодинамическое моделирование гетерогенных равновесий в системе Si-C-Zr-B-Y

Р. А. Орбант

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Композиты с карбидокремниевой матрицей, армированные углеродными волокнами (C_f/SiC композиты), примечательны благодаря своим особым сочетаниям физико-химических свойств: прочности, высокой износостойкости, малому удельному весу и устойчивости в окислительной среде. C_f/SiC композиты широко применяются в многочисленных областях производства, в том числе в атомной энергетике, авиационной промышленности при производстве газотурбинных двигателей. Однако существует проблема деградации физико-механических свойств этих композитов при их производстве методом жидкофазного силицирования, так как расплавленный кремний повреждает углеродные волокна. Проблему деградации физико-механических свойств композитов теоретически можно решить путем образования легкоплавкой эвтектики силицирующей смеси, вводя дополнительные компоненты в нее. Согласно фазовой диаграмме Si-Y, введение иттрия в силицирующий агент (кремний) позволит снизить температуру проведения процесса вследствие образования легкоплавкой эвтектики при 1245 °С. Несмотря на достаточно изученную область бинарных смесей кремния с металлами, исследования подобных эвтектических составов практически отсутствуют. Цель данной работы — предсказать поведение системы при введении иттрия в силицирующую смесь.

Достижение поставленной цели осуществлялось термодинамическим моделированием гетерогенных равновесий в системе Si-C-Zr-B и Si-C-Zr-B-Y с использованием прикладной программы БНД СМЭТ, созданной в ИНХ СО РАН. Расчеты проводились в диапазоне температур 1523–1773 К с шагом в 50 К и с общим давлением 10^{-5} торр. Установлено, что в отсутствие иттрия газовая фаза находится в равновесии с твердыми SiC, C, ZrB_2 до температуры 1673 К включительно. При повышении температуры кремний полностью переходит в газовую фазу. В системе Si-C-Zr-B-Y газовая фаза находится в равновесии с твердыми SiC, C, ZrB_2 и YC_2 . Следует отметить, что добавление иттрия не повлияло на количество фаз SiC и ZrB_2 . Таким образом, добавление иттрия является эффективным способом для снижения температуры плавления кремния, что позволяет упростить техническую часть процесса силицирования и при этом не потерять физико-механических свойств получаемых композитов.

Работа выполнена в рамках госзадания ИХТТМ СО РАН (№ 121032500062-4).

Научные руководители — канд. хим. наук В. В. Лозанов,
канд. хим. наук А. В. Уткин

УДК 542.9

Исследование реакционной способности кверцетина в реакции гликозилирования

А. А. Пономарев

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Перспективным направлением в органической химии является исследование лекарственных препаратов. В свою очередь, в последнее время интенсивно развивается направление по модификации уже известных веществ. Для повышения эффективности работы таких лекарств разрабатываются специальные системы доставки, так называемые молекулы комплексоны.

Учитывая большое количество вариантов выбора пар «комплексон — лекарственное вещество», для синтеза комплекса необходимо иметь некие критерии отбора комплексона. Одним из таких критериев является энергия взаимодействия молекулы комплексона с фармакологическим соединением. В качестве фармакологического соединения выбран кверцетин, а в качестве комплексона — глюкоза.

В литературе слабо освещено определение физико-химических свойств кверцетина путем исследования с помощью квантово-химических расчетов. Такие расчеты являются мощным инструментом исследования и могут ответить на вопросы о значениях термодинамических констант кверцетина и маршрутах образования комплекса.

Цель работы — исследование реакционной способности кверцетина в реакции гликозилирования. Задачи данной работы: определение начальной геометрии реагентов, моделирование всех потенциальных продуктов реакции гликозилирования, оптимизация структуры и оценка энергии продуктов, квантово-химическое моделирование термодинамических характеристик кверцетина и продуктов его диссоциации в растворе, расчет констант диссоциации кверцетина по различным маршрутам.

Для исследования определена оптимальная конфигурация кверцетина, а также были смоделированы все потенциальные продукты реакции. Получены энергии продуктов реакции методами молекулярной механики и полуэмпирическими методами. С помощью статистических методов исследована корреляция данных, полученных двумя полуэмпирическими методами.

Квантово-химические расчеты планируется верифицировать прямыми исследованиями констант диссоциации кверцетина рН-метрическим титрованием.

Научный руководитель — канд. хим. наук С. Г. Мамылов

Электрохимический синтез дендритных осадков никеля

Л. А. Романенко

Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург

Дендритные осадки металлов используют для изготовления металлических порошков, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности, например при изготовлении изделий точных размеров, получении сплавов и ряде других производств. С другой стороны, рыхлые осадки можно использовать в качестве электродов в электрохимическом синтезе разных продуктов. Развитая структура пористых осадков позволяет применять более высокие плотности тока при сохранении геометрических размеров самих электродов.

В работе проведено сравнение каталитической активности рыхлых осадков никеля для реакции восстановления водорода. Электролитические осадки получали в ходе гальваностатического электролиза при плотности тока выше предельной в 4 раза из раствора электролита, содержащего 0,2 моль/л NiCl_2 и 2 моль/л NH_4Cl ($\text{pH} = 4$). Все исследования проводили с помощью потенциостата-гальваностата AutoLAB PGSTAT 302N. Предварительно вольтамперметрией установлено значение предельной плотности тока, равное 298 A/m^2 . Гальваностатический электролиз по получению рыхлых осадков никеля проводили по трехэлектродной схеме с разной продолжительностью от 5 до 40 мин с шагом 5 мин. В качестве рабочего электрода использовали стрежневой медный электрод, вспомогательным электродом служила никелевая пластина, расположенная по краям стеклянного электролизера, потенциал рабочего электрода фиксировали относительно хлорид серебряного электрода сравнения. По окончании каждого опыта осадок отмывали в дистиллированной воде. Далее электрод с осадком погружали в раствор NaOH 1 моль/л и катодно поляризовали электрод от бестокового значения на 0,6 В. Полученную поляризационную кривую восстановления водорода пересчитывали в координаты уравнения Тафеля и на интервале плотностей тока от 0,01 до 0,06 A/cm^2 оценивали каталитическую активность пористого осадка никеля по величине свободного коэффициента уравнения Тафеля — постоянной a . Чем меньше значение постоянной a уравнения Тафеля, тем легче протекает реакция восстановления водорода. Осадок никеля, полученный из исследуемого раствора электролита при плотности тока, превышающей предельную плотность тока в 4 раза в течение 20 мин, обладает меньшим значением постоянной a уравнения Тафеля, $a = 0,61$ В.

Научный руководитель — канд. хим. наук, доц. А. Б. Даринцева

УДК 544.7

Синтез мезопористых углеродных материалов с высокой удельной поверхностью методом темплатного синтеза

Ю.Е. Синельникова

Новосибирский государственный технический университет
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Одной из важных задач химического материаловедения является создание наноструктурированных углеродных материалов. За счет высокоразвитой поверхности, хорошо организованной и контролируемой системе пор, уникальной морфологии такие углеродные материалы являются перспективными для различных применений. Мезопористый углерод используется во многих функциональных приложениях, включая катализ, энергосбережение и конверсию, накопление энергии, адсорбцию, хранение лития и доставку лекарств и биомедицинских приложений. Упорядоченные мезопористые углеродные материалы также отличаются своей термической и механической стабильностью.

Пористые углеродные материалы с размерами пор в мезообласти могут быть получены такими способами, как окислительная активация при синтезе активированных углей или агрегирование углеродных кластеров, приводящих к образованию углеродных аэрогелей. Однако эти процессы имеют свои недостатки: первый процесс приводит к заметному снижению выхода углерода, а во втором процессе очень трудно контролировать плотность и морфологию частиц. Наиболее хорошо воспроизводимым методом синтеза мезопористых углеродных материалов является карбонизация углерод-содержащих прекурсоров с использованием темплатов. Для подобного синтеза упорядоченных мезопористых углеродов можно использовать два подхода: с использованием твердого или мягкого (мицеллярного) темплата. Первый подход более прост, благодаря темплатному синтезу с твердым шаблоном могут быть получены упорядоченные мезопористые углеродные материалы с высокими величинами объема и площади поверхности мезопор. В качестве твердого темплатного агента могут быть использованы упорядоченные пористые твердые частицы, такие как мезопористый кремнезем, оксиды металлов и другие структурообразующие частицы.

Данная работа посвящена темплатному синтезу мезопористых углеродных материалов с использованием в качестве темплата оксид магния, который образуется в процессе разложения цитрата магния. В качестве источника углерода в данной системе использована фенолформальдегидная смола. Удельная поверхность конечных продукт оценена для различных соотношений фенол : цитрат магния. Получены углеродные материалы с высокой удельной поверхностью, перспективные для практических применений.

Научный руководитель — д-р хим. наук, проф. Н. Ф. Уваров

УДК 548.33

**Определение термодинамической устойчивости
полиморфных модификаций ди-пара-толилдисульфида
в интервале давлений 0–3 ГПа с помощью расчетных методов**

В. Ю. Смирнова

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

В контексте кристаллографии полиморфизмом называется способность соединения кристаллизоваться в нескольких различных кристаллических структурах. Разные кристаллические структуры одного и того же соединения называются полиморфными модификациями. Полиморфные модификации отличаются между собой кристаллической упаковкой, что может приводить к различиям в их химических и физических свойствах.

Область высоких давлений интересна исследователям, она позволяет «испытать вещества» в экстремальных условиях, понять природу взаимодействий в кристаллических структурах. В частности, высокие давления могут быть полезны для получения новых полиморфных модификаций органических веществ.

Объект данного исследования — ди-пара-толилдисульфид (p-Tol2S2). Это органический дисульфид, который может применяться в качестве добавок к смазочным материалам.

В настоящее время известны три полиморфные модификации p-Tol2S2. При атмосферном давлении p-Tol2S2 находится в устойчивой моноклинной α -фазе. При монотонном изотермическом сжатии до 1,6 ГПа в ячейке высокого давления α -фаза переходит в фазу высокого давления β (твердофазный переход). При перекристаллизации монокристаллов α -фазы p-Tol2S2 в ячейке высокого давления при давлении свыше 0,45 ГПа наблюдалось выпадение монокристаллов новой фазы γ . Между двумя фазами высоких давлений β и γ нет прямого перехода, поэтому экспериментально невозможно определить более устойчивую фазу.

Цель настоящей работы — определение термодинамической устойчивости полиморфных модификаций p-Tol2S2 при высоких давлениях с помощью расчетных методов.

В ходе исследования проведены расчеты энергий кристаллических решеток и энтальпий фаз p-Tol2S2 методами молекулярной механики и расчеты энергий методом Теории функционала плотности для полиморфных модификаций α , β и γ ди-пара-толилдисульфида.

Научный руководитель — канд. хим. наук Д. А. Рычков

УДК 544.18

Квантово-химическое моделирование мультирезонансных TADF-эмиттеров на основе аннелированных азаборининов

Д. Д. Таракановская

ORÉL Research Lab
Новосибирский государственный университет

Эмиссионные материалы с термически активированной замедленной флуоресценцией, основанные на эффекте множественного резонанса (MR-TADF), демонстрируют огромный потенциал для их использования в органических светоизлучающих диодах (OLED). В отличие от обычных донорно-акцепторных TADF-эмиттеров они обладают узким спектром излучения, что положительно сказывается на цветовых характеристиках OLED. Это достигается за счет уникального строения MR-TADF-эмиттеров, представляющих собой жесткую аннелированную π -систему в которой малое синглет-триплетное расщепление (ΔE_{ST}) достигается не за счет внутримолекулярного переноса заряда, а за счет противоположных резонансных эффектов атомов бора и азота.

Нами предложены модельные структуры MR-TADF-эмиттеров на основе аннелированных азаборининов, отличающиеся степенью структурной напряженности за счет стерического отталкивания центральной и периферийной частей молекулы. Квантово-химическое моделирование основных и возбужденных состояний (S_1 и T_1) осуществлялось с применением теории функционала плотности (DFT) и зависящего от времени DFT (TD-DFT) с использованием метода CAM-B3LYP в базисе (6-31g(d)). Из оптимизированных геометрий состояний рассчитана энергии орбиталей ВЗМО/НСМО, вертикальные переходы и силы осцилляторов; проведен анализ натуральных орбиталей переходов (NTO); рассмотрена зависимость оптоэлектронных свойств от угла между центральной и периферийной частью эмиттера.

Согласно данным квантово-химического моделирования, структуры, содержащие карбазол, обладают минимальным стерическим напряжением и, как следствие, большим сопряжением, что увеличивает силу осциллятора перехода $S_0 \rightarrow S_1$ и уменьшает величину синглет-триплетного расщепления ΔE_{ST} до значений $\sim 0,6-0,7$ эВ, что делает такие системы весьма перспективными для дальнейшего изучения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FSUS-2021-0014).

Научный руководитель — канд. хим. наук Е. А. Мостович

Структурно-морфологические и электрохимические свойства TiNb_2O_7 – анодного материала нового поколения для литий-ионных аккумуляторов

Д.З. Цыдыпылов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

В качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов широко применяется графит с удельной емкостью 372 мАч/г. При циклировании графита ниже 1 В происходит его взаимодействие с электролитом с образованием слоя интерфазы, которая приводит к ухудшению циклируемости анода. Для повышения мощностных характеристик анода предложено использовать $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с рабочим потенциалом 1,5 В. Недостатком $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ является низкая теоретическая удельная емкость (175 мАч/г). В 2011 г. началось изучение TiNb_2O_7 в качестве замены $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, который обладает рабочим потенциалом 1,64 В и теоретической удельной емкостью 387,6 мАч/г.

TiNb_2O_7 кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет пр. гр. $C2/m$. TiNb_2O_7 характеризуется структурой кристаллографического сдвига, состоящей из $(3 \times 3)_\infty$ блоков октаэдров MO_6 ($M = \text{Ti}, \text{Nb}$), соединенных вершинами и ребрами. В структуре реализуется преимущественно одномерная диффузия ионов лития по туннелям между октаэдрами. В TiNb_2O_7 возможна кросс-туннельная диффузия, которая ограничена плоскостями кристаллографического сдвига. Плоскости кристаллографического сдвига обеспечивают стабильность структуры при интеркаляции лития. TiNb_2O_7 является изолятором, поскольку ионы Ti^{4+} и Nb^{5+} имеют d^0 -конфигурацию. Валентная зона состоит из 2р-состояний кислорода, а зона проводимости — из d-состояний титана и ниобия, которые перекрываются по энергии. При интеркаляции лития электроны занимают эти d-состояния, при этом электронная проводимость TiNb_2O_7 возрастает на семь порядков и становится квазиметаллической.

Цель работы — исследовать условия твердофазного синтеза с применением механической активации, кристаллическую структуру и электрохимические свойства TiNb_2O_7 . Фазовый состав и кристаллическую структуру исследовали методом РФА с уточнением по Ритвельду. Морфологию изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Электрохимические свойства образцов исследовали в гальваностатическом режиме в полужайках с Li анодом в зависимости от скорости и интервала напряжения. Методом гальваностатического прерывистого титрования изучено изменение коэффициента диффузии лития в ходе циклирования.

Научный руководитель — канд. хим. наук Н. В. Косова

УДК 620.193.43

Коррозионное поведение AISI 316L, ХН78Т, Х65НВФТ в расплаве LiF-BeF₂

А. А. Чернышев, А. И. Язева

Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН, Екатеринбург
Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург

Расплавы фторидов щелочных и щелочноземельных металлов по своей природе обладают высокой коррозионной активностью, особенно при высоких температурах, что может вызвать растворение пассивных плотных оксидных пленок, таких как оксиды хрома, алюминия, кремния и т. п., образующихся на поверхности конструкционных материалов в жидкосолевым реакторе. Коррозия конструкционных материалов усугубляется, когда в расплаве фторидной соли присутствуют примеси, которые являются основными движущими силами коррозии исходного материала во фтористой соли.

В работе проведен сравнительный анализ коррозионного поведения аустенитной нержавеющей стали AISI 316L, жаропрочного сплава на основе никеля ХН78Т и высокохромистого сплава Х65НВФТ в контакте с расплавом LiF-BeF₂ (FLiBe).

Исследование проводили в расплаве фторидов лития (66 мол. %) и бериллия (34 мол. %) при температуре расплава 650 °С и инертной атмосфере аргона. Образцы сталей подвергали воздействию расплава в течение 72 ч, показатели коррозии оценивали гравиметрическим методом. Для каждого образца стали готовили новый расплав. Свежеприготовленный расплав LiF-BeF₂, а также расплав после коррозионных испытаний подвергали химическому анализу с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Thermo Scientific iCAP 6300 Duo.

В результате гравиметрических исследований образцов после коррозии выявлено, что нержавеющая сталь AISI 316L — наиболее устойчивый конструкционный материал в условиях контакта с расплавом соли LiF-BeF₂. Наибольшая скорость коррозии обнаружена у образца высокохромистой стали Х65НВФТ. Полученные закономерности подтверждаются термодинамическим моделированием. Согласно термодинамическому моделированию, в первую очередь в расплаве FLiBe коррозии подвергается хром и, следовательно, сталь с большим содержанием хрома. По результатам химического анализа в расплаве после коррозионных испытаний Х65НВФТ наблюдалось увеличение содержания хрома на порядок. Нержавеющая сталь AISI 316L обладает наибольшей коррозионной стойкостью в расплаве FLiBe.

Научный руководитель — канд. хим. наук, доц. Е. В. Никитина

Построение самоорганизующихся органических магнитных материалов на основе стабильных радикалов

М. К. Шуриков

Томский политехнический университет

Нитронил-нитроксильные радикалы **1**, обладают слабым магнитным моментом, который можно увеличить построением мультиспиновых систем [1]. Использование га-логенных связей (ГС) позволит избежать процедуры формирования ковалентной связи между молекулами радикалов. В качестве донора и акцептора ГС выбраны 1,4-дифторбензол и пиридиновое кольцо, соответственно [2] (рис. 1).

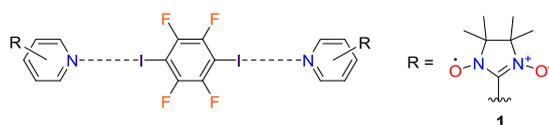


Рис. 1. Принцип построения мультиспиновой системы на основе ГС

По известной методике [3] нами получено три изомера пиридил-нитронил-нитроксильного радикала (рис. 2).

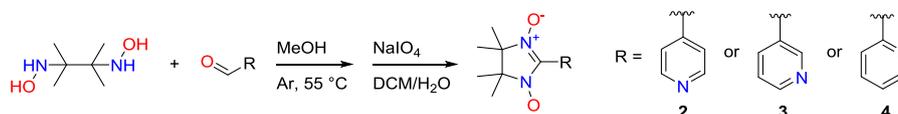


Рис. 2. Синтез нитронил-нитроксильного радикала

Последующая сокристаллизация этих веществ с донором позволила получить между ним и изомером **2** или **3** ГС, при этом радикал **4** в образовании ГС не участвует. Изменение соотношения «донор — акцептор» как **1 : 2**, **1 : 1** и **2 : 1** меняет упаковку вещества в кристалле (рис. 3).

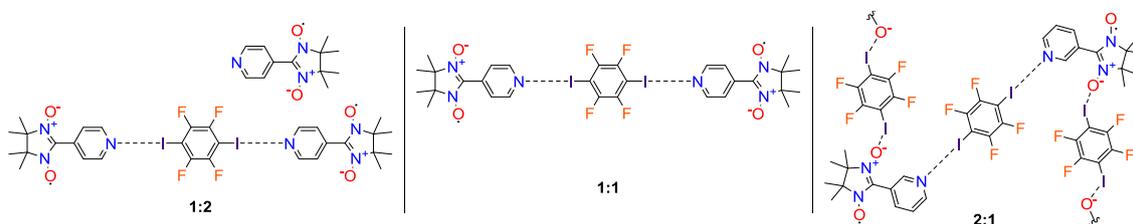


Рис. 3. Формирование ГС

Таким образом, показана возможность построения мультиспиновых систем на основе ГС, а также возможность контроля их количества. Так, увеличивая количества донора ГС, можно добиться образования связей не только типа $I\bullet\bullet N$, но и $I\bullet\bullet O$.

Исследование проводится при финансовой поддержке мегагранта Минобрнауки РФ (№ 075-15-2021-585).

1. Tretyakov E. V. et al. Platform for High-Spin Molecules: A Verdazyl-Nitronyl Nitroxide Tri-radical with Quartet Ground State // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 143, № 21. P. 8164–8176.
2. Metrangolo P., Resnati G. Halogen Bonding I // Top. Curr. Chem. 2008. Vol. 358.
3. Zhao M. et al. Novel 1-oxyl-2-substitutedphenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolines: Synthesis, Selectively Analgesic Action, and QSAR Analysis // Bioorg. Med. Chem. Pergamon. 2007. Vol. 15, № 8. P. 2815–2826.

Научный руководитель — канд. хим. наук, доц. П. В. Петунин

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 544.2

On the relationship between impacts and solid-state reaction kinetics in the mechanical processing of powders by ball milling

M. Carta ¹, A. Porcheddu ²

¹University of Cagliari, Cagliari, Italy

²Department of Chemical and Geological Sciences,
University of Cagliari, Cittadella Universitaria, Monserrato, Italy

Deeply rooted in metallurgy and materials science, mechanochemistry is presently one of the most rapidly growing research subjects in chemistry. Mechanochemical reactions are generally performed in ball mills, where the powders are subjected to forging events during individual collisions. Precisely the complex milling dynamics makes the investigation of the reaction kinetics on a local scale extremely challenging.

The present contribution highlights a possible strategy to bridge global and local kinetics. To this aim, we have examined the mechanochemical reactivity of several inorganic and organic systems. In particular, we evaluated the reaction kinetics using in-situ and ex-situ measurements, and compared the experimental evidences obtained by systematically changing the processing parameters. To suitably interpret the datasets, we developed a kinetic model that takes into account the stochasticity of milling dynamics and provides a phenomenological description of the combination of chemical species at the interfaces generated by mechanical deformation. We show that, in all the investigated case studies, the transformation rate changes approximately linearly with the impact energy.

The authors are grateful to MIUR (Italy, PRIN project: MultiFunctional poLymer cOmposites based on grown matERials, no. 2017B7MMJ5_001). A. P. is grateful to MIUR for “Finanziamento delle Attività Base di Ricerca (FABR 2017)”. M. C. performed his activity within the framework of the International PhD in Innovation Sciences and Technologies at the Università degli Studi di Cagliari, Italy.

Scientific supervisor — Ph.D. in Chem. Francesco Delogu

УДК 544.2

**Mechanical processing of granite in reactive atmosphere:
from chemical evidences to a kinetic model**M. Carta ², F. Delogu ², S. Garroni ³, A.L. Sanna ¹, G. Pia ²¹Department of Chemical and Geological Sciences,
University of Cagliari, Cittadella Universitaria, Monserrato, Italy² University of Cagliari, Cagliari, Italy³Università degli Studi di Sassari, Sassari, Italy

Mechanochemistry is a branch of chemistry with ancient origins. In the past 50 years, it has been successfully used to fabricate so-called superalloys, amorphous and nanostructured phases, and metal- and polymer-based composites. More recently, it has been applied to inorganic and organic chemical synthesis, showing the promise to open greener routes to fine chemicals. However, the fundamental nature of mechanochemical processes has not been yet fully understood.

Precisely aimed at advancing fundamental knowledge in the field, we investigated the chemical effects induced on reactive gases by the mechanical processing of granite. In the presence of gaseous oxygen, the ball milling of granite powders determines the generation of ozone. We used such process to develop a model able to relate the global kinetics to local events induced by individual impacts. Chemical reactivity was also observed in the case of more complex gaseous phases. Experimental findings could be explained by electromagnetic phenomena stemming from fracturing and frictional processes involving granite powders.

A. L. S. performed her activity within the framework of the PhD in Chemical Science and Technology at the University of Cagliari, Italy.

Scientific supervisor — Ph.D. in Chem. A. Porcheddu
Research adviser — MD in Chem. Eng. Anna Laura Sanna

A novel mechanochemical route to sulfonamide synthesis

F. Cuccu ¹, F. Delogu ²

¹Department of Chemical and Geological Sciences,
University of Cagliari, Cittadella Universitaria, Monserrato, Italy

² University of Cagliari, Cagliari, Italy

The establishment of mechanochemistry as a branch of modern chemistry is generally traced back to the end of XIX century, when F. W. Ostwald mentions the chemical effects mechanical forces can have on solids. Since then, mechanochemistry has expanded to the point that, presently, academia and industry recognize the revolutionary role that simple ball mills and extruders can have in chemical manufacturing, particularly in the case of active pharmaceutical ingredients (APIs).

Among APIs, sulfonamides are known to play a crucial role worldwide in antibiotic treatment. However, their synthesis by conventional methods exhibits significant drawbacks for environmental human health. In an effort to contribute tackling this issue, we developed a mechanochemical protocol to synthesize sulfonamides using inexpensive disulfides with low toxicity as starting materials.

In the presence of an eco-friendly oxidising agent, the disulfides are, first, oxidised and, then, activated for the subsequent coupling with amines under mild conditions. The reaction scope was extended to a broad set of amines, successfully proving that the mechanochemical procedure works well for several APIs of interest for drug treatments.

Financial support from FIR 2020, Fondazione di Sardegna (FdS, F72F20000230007), and MIUR (Italy, PRIN project: MultiFunctional poLymer cOmposites based on groWn matERials, n° 2017B7MMJ5_001) are gratefully acknowledged.

Scientific supervisor —
Ph.D. in Chem. A. Porcheddu
Research adviser — MD in Chem. and Pharmaceutical Technol.,
Chemical and Geological Sci. Federico Cuccu

УДК 544.2

Matrix-Assisted Afterglow Composites Based on Carbazole Substituted Quinolines

B. T. Dylykov, S. G. Kifle

ORĚL Research Lab
Novosibirsk State University

Afterglow emissions of pure organic materials have recently emerged as a powerful tool for various applications in organic optoelectronics, information encryption, lithography, and bioimaging. However, due to low rates of inter-system crossing (ISC) and the high non-radiative decay of organic luminophores under ambient conditions, high efficiency with a long afterglow remains still a challenge.

The aim of this work is to synthesize pure organic afterglow composites based on carbazole substituted quinoline emitters in rigid matrices and investigate its emission properties using steady state and time-resolved fluorescence spectroscopy. The host material could enhance the photoluminescence quantum yield (PLQY) of as well as its lifetime, not only by suppressing the non-radiative decay and protecting it from quenchers, but also through synergic effects.

Herein, we use compound **1** as a guest and triphenylphosphine (**TP**), benzophenone (**BP**), 1,2-(diphenylphosphino) ethane (**DPPE**), polymethyl methacrylate (**PMMA**), and phthalic anhydride (**PA**) as rigid matrices to construct pure organic afterglow materials. It was found that emitter **1** mixed with **TP** shows the highest afterglow lifetime with average lifetime ~ 65 ms and photoluminescence quantum yield ~75 %, what makes **1** very promising model for further investigation and practical application.

This work is supported by the by Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation project (№ FSUS-2021-0014).

Scientific supervisor — Dr E. A. Mostovich

Exfoliation and photocatalytic activity of layered perovskite-like niobate $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ in relation to hydrogen production from aqueous methanol

S. A. Kurnosenko, V. V. Voytovich

Saint Petersburg State University

The gradual depletion of fossil fuels stimulates the search for alternative energy sources such as hydrogen. In this regard, the photocatalytic hydrogen production from water and plant biomass is becoming an especially urgent scientific and technical problem. Ion-exchangeable layered perovskite-like oxides, an important property of which is the ability to undergo exfoliation into separate nanosheets, are among the most actively studied photocatalysts. It is well known that the efficiency of heterogeneous photocatalysis directly depends on the specific surface area of a photocatalyst. The exfoliation leads to a sharp increase in its value, significantly magnifying the number of active sites involved in the process of hydrogen production. At the same time, a small size of perovskite nanosheets makes it possible to reduce bulk charge recombination, which also explains the multiple increase in photocatalytic activity [1].

The present study is devoted to the photocatalytic properties of layered perovskite-like niobate $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, previously exfoliated into nanosheets via sonication in diluted tetrabutylammonium hydroxide, in the reactions of hydrogen evolution from 1 mol. % aqueous methanol. The exfoliated sample was decorated with Pt nanoparticles as a cocatalyst to improve the efficiency of charge separation. It has been shown that the photocatalytic performance of the platinized niobate nanosheets exceeds that of the bulk precursor up to 3 times and strongly depends on the reassembly technique used. Particularly, the simple filtering of the nanosheets followed by redispersing in aqueous methanol and *in situ* platinization, allows obtaining a composite photocatalyst, providing the quantum efficiency of hydrogen generation of 20.4 %. However, the nanosheets, restacked via the suspension acidification, demonstrate *ceteris paribus* only 6 % efficiency, which is apparently associated with their pronounced aggregation and lower specific surface area.

The study was conducted using the equipment of the Saint Petersburg State University Research Park and financially supported by Russian Scientific Foundation (№ 20-73-00027).

1. K. Maeda, T. E. Mallouk. Two-Dimensional Metal Oxide Nanosheets as Building Blocks for Artificial Photosynthetic Assemblies // Bull. Chem. Soc. Jpn., 2019. Vol. 92(1).

Scientific supervisor — Dr, Prof. I. A. Zvereva

УДК 544.6.018.47

Влияние добавки наноалмазов на ионную проводимость органической соли $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$

Д. В. Алексеев

Новосибирский государственный университет
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Органические ионные пластические кристаллы представляют собой новый интересный класс твердых электролитов, в которых вследствие поступательного, вращательного или конформационного движения ионов возможны один или несколько переходов «твердое состояние — твердое состояние перед плавлением», что способствует повышенной подвижности ионов в твердом состоянии [1]. Высокая пластичность таких систем весьма желательна при использовании их в электрохимических устройствах, так как способствует улучшению контакта между электродами и электролитом во время заряда/разряда, когда возможны изменения объема материалов [2]. Однако транспортные свойства органических солей в твердом состоянии остаются пока еще слабо изученными. Например, в соединении $[(C_2H_5)_4N]N(CN)_2$ наблюдается существенное увеличение проводимости при фазовом переходе из фазы I ($\sigma \sim 10^{-8}$ См/см при 240 °С) в фазу II (Тф. п. ~ 282 °С) до значений $\sigma \sim 10^{-5}$ См/см при ~ 300 °С. Предполагается, что крупные катионы случайно разориентируются в фазе I, что приводит к увеличению объема и облегчению транспорта аниона [2].

В работе представлены исследования транспортных и электрохимических характеристик твердых композиционных электролитов $(1-x)(C_2H_5)_3CH_3NBF_4 - xC_{НА}$ (где $C_{НА}$ — наноалмазы марки «УДА-С» с $S_{уд} = 300 \pm 20$ м²/г, $0 < x < 1$). Показано, что добавление наноалмазной инертной добавки приводит к увеличению электропроводности композиционного электролита на 2 порядка до значения $1,7 \cdot 10^{-5}$ См/см при 200 °С при $x = 0,98$. Показана принципиальная возможность применения композиционных твердых электролитов с добавками наноалмазов в электрохимических устройствах на примере твердотельного суперконденсатора $C/0,6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4 - 0,4C_{НА}/C$.

1. MacFarlane D. R., Forsyth M. Plastic Crystal Electrolyte Materials: New Perspectives on Solid State Ionics // Adv. Mater. 2001. Vol. 13, № 12–13. P. 957–966.
2. Pringle J. M., Howlett P. C., MacFarlane D. R., Forsyth M. Organic Ionic Plastic Crystals: Recent Advances // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 2056–2062.

Научный руководитель — канд. хим. наук Ю. Г. Матейшина

Синтез твердых растворов замещения на основе полисурьмяной кислоты

Е. А. Беляева

Челябинский государственный университет

Структура типа пирохлора (пр. гр. симм. $Fd\bar{3}m$) $A_2B_2X_6X'$ относится к структурам, основанным на алмазной сетке: катионы А и В образуют гранецентрированную кубическую решетку и упорядочены в направлении $\langle 110 \rangle$. Условием образования твердых растворов в данном структурном типе являются одинаковый заряд и близкие радиусы ионов. Исследованию влияния природы центрального иона на структурные параметры и свойства гетерополикислот ряд авторов не уделяли большого внимания.

В связи с этим цель данной работы — синтез Nb-замещенных образцов полисурьмяной кислоты (ПСК).

Синтез образцов проводили методом соосаждения растворов, содержащих ионы Sb^{+5} и Nb^{+5} , с последующим гидролизом в избытке дистиллированной воды. Исходные реактивы: солянокислый раствор Sb^{+5} , который окисляли азотной кислоты для перевода в Sb^{+5} ; Nb_2O_5 , который сплавляли в фарфоровых тиглях с $NaOH$, для перевода в NbO_4^{3-} . В качестве объектов исследования выбраны образцы H-формы ПСК и Nb-формы ПСК, соотношение Nb/Sb составляло 1/20. РФА образцов проводили методом порошка на дифрактометре ДРОН-3М (фильтр. $CuK\alpha$ — излучение).

Согласно данным РФА, полученные образцы кристаллизуются в структурном типе пирохлора, при этом для Nb-формы ПСК фиксируется погашение рефлекса 111.

Ионы сурьмы и ниобия имеют близкие радиусы: $r(Nb^{+5}) = 0,69$ нм; $r(Sb^{+5}) = 0,74$ нм. Для иона Nb^{+5} , имеющего электронную конфигурацию типа инертного газа $[Kr]$, характерно образование комплексов со значительной долей ионной связи. Внешняя оболочка иона Sb^{+5} имеет состав $[Kr]4d^{10}$. Жесткость электронной оболочки Sb^{+5} меньше, чем у иона Nb^{+5} . В таких комплексах преобладает ковалентная связь. Таким образом, замещение ионов Sb^{+5} ионами Nb^{+5} в ПСК может привести к изменению структуры протонгидратной подрешетки при сохранении заряда основного каркаса и концентрации подвижных протонов. В докладе будут рассмотрены механизмы транспорта ионов по каналам структуры.

Научный руководитель — д-р физ.-мат. наук, проф. В. А. Бурмистров

УДК 548.3

Компьютерное моделирование интерфейсов $\text{Li}/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с низким сопротивлением

А. С. Буров

Сколковский институт науки и технологий, Москва

Литий-ионные аккумуляторы с твердотельным электролитом имеют ряд преимуществ по сравнению с существующими аккумуляторами с жидкими электролитами: высокая удельная энергоемкость за счет возможности использования металлического лития в качестве анода и пониженная пожароопасность. Одной из актуальных проблем, ограничивающих промышленное использование аккумуляторов данного типа, является высокое сопротивление на границах электрод/электролит, образование и рост дендритов лития, которые уменьшают продолжительность работы устройства. Однако существует ряд экспериментальных работ, в которых получены интерфейсы с низким омическим сопротивлением и устойчивые к росту дендритов лития. Тем не менее на сегодняшний день отсутствует четкое понимание причин образования и роста дендритов лития. Компьютерное моделирование частично может восполнить этот теоретический пробел.

В данной работе в качестве твердого электролита выбрано соединение $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). Чтобы оценить сопротивление интерфейса с металлическим литием, в первую очередь были определены самые низкоэнергетические свободные поверхности среди всех возможных терминаций. Расчет поверхностных энергий проводился с использованием химических потенциалов, соответствующих условиям синтеза LLZO. Установлено, что самыми низкоэнергетичными являются поверхности (100) и (001), что согласуется с данными других авторов. Полученные поверхности были использованы для построения наиболее стабильных интерфейсов с металлическим литием (LLZO/Li). Расчет энергий интерфейсов проводился с использованием химических потенциалов, соответствующих условиям избытка металлического лития на интерфейсе. Для полученных стабильных интерфейсов мы рассчитали энергии активации переноса ионов лития через межфазную границу при фиксированном полном заряде системы.

Получено, что миграционные барьеры лития через интерфейс LLZO/Li на 0,1 эВ больше, чем в объемной структуре LLZO. Данный результат не подтверждает гипотезу значительного увеличения внутреннего сопротивления твердотельных аккумуляторов, связанную с высоким сопротивлением интерфейса между электролитом и электродом.

Работа выполнена при поддержке программы Сколтеха NGP (совместный проект Сколтех — MIT).

Научный руководитель — канд. физ.-мат. наук Д. А. Аксенов

УДК 546.05, 544.478.01, 544.478.13

Синтез и исследование взаимосвязи между составом, строением и свойствами пористых сплавов на основе кобальта

А. Д. Варыгин

Новосибирский государственный университет
Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Пористые сплавы — би- и полиметаллические материалы с губчатой структурой из поликристаллических фрагментов, связанных перемычками диаметром от нескольких нанометров до сотен микрон. Относительно массивных сплавов такие структуры обладают высокой удельной поверхностью, сетью каналов, а также они более устойчивы к укрупнению при нагревании (по отношению к наноразмерным частицам). Эти свойства обуславливают применение пористых сплавов в гетерогенном, в частности в электрохимическом, катализе.

Металлы триады железа — эффективные катализаторы процесса разложения углеводов и хлорорганических соединений с образованием углеродных нановолокон. Установлено, что другие переходные металлы могут выступать для них промотирующими добавками. Пористые сплавы, обладающие положительным синергетическим эффектом, являются перспективными катализаторами процесса разложения углеводов.

В докладе рассматривается методика синтеза пористых сплавов на основе Co с такими металлами, как Cu, Fe, Mo, Ni, Pd, Pt, W. В основе метода лежит восстановительный термолиз предшественников в виде микрогетерогенных смесей соединений металлов, осажденных из совместного раствора исходных соединений в неравновесных условиях.

Процесс формирования сплавов изучен *ex situ* на примере системы Co-Pd с помощью метода РФА. Элементный и фазовый состав всех полученных сплавов установлен методами АЭС, ААС и РФА. Морфология частиц и удельная поверхность сплавов в зависимости от температуры термолиза исследованы методами ПЭМ, СЭМ и низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ.

Образцы пористых сплавов протестированы в качестве катализаторов в реакциях разложения C_2H_4 , смеси $C_3H_8-C_4H_{10}$ и $C_2H_4Cl_2$. Установлено, что в реакции разложения C_2H_4 и смеси $C_3H_8-C_4H_{10}$ наибольшую активность проявляют сплавы Co-Cu и Co-Pd. В реакции разложения $C_2H_4Cl_2$ наибольшей активностью обладают сплавы Co-Mo. Исследована зависимость активности катализаторов от вида предшественника и температуры термолиза.

Научный руководитель — д-р хим. наук, доц. Ю. В. Шубин

УДК 544.58

Получение *in situ* керамических матриц SrWO₄ методом реакционного искрового плазменного спеканияС. А. Грибанова, Д. В. Грицук, Д. Е. Иванова,
А. Е. Иванова, А. О. Лембиков

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

В работе исследуется способ получения минералоподобных керамических матриц, пригодных для твердотельной иммобилизации высокоэнергетического изотопа стронция-90 [1], являющихся безопасными конфигурациями активных зон источников ионизирующего излучения [2]. Для синтеза минералоподобных керамических матриц SrWO₄ была использована одна из эффективных технологий на основе электрофизического разогрева путем пропускания через порошковый материал импульсного тока высокой мощности (ИПС), а точнее ее модификация — реакционное искровое плазменное спекание [3]. Подготовку реакционной смеси на основе компонентов SrO и WO₃ в мольном соотношении 1 : 1 проводили методом механического измельчения в планетарной мельнице со скоростью 800 об/мин., время цикла 10 мин. Реакционную смесь помещали в цилиндрическую графитовую форму. Синтез керамики проводили методом ИПС при температурах 900, 1000, 1100, 1200 °С, скорость разогрева 100 °С/мин. РФА, РЭМ, ЭДС использовали для определения фазового состава, элементного содержания и структуры полученной керамики. Изучена динамика уплотнения оксидной смеси в диапазоне 900–1200 °С, а также физико-механические свойства конечного консолидированного SrWO₄. Экспериментальная плотность измерялась гидростатическим взвешиванием. Согласно РФА, спекание до 1000 °С не приводит к полному взаимодействию между оксидами, поскольку WO₃ по-прежнему присутствует вместе с SrWO₄. Спекание при 1100 °С и выше обеспечивает глубокое взаимодействие между оксидами. Эта фаза стабильна в исследуемом диапазоне.

1. Semenishchev V. S., Voronina A. V. Isotopes of Strontium: Properties and Applications // Handb. Environ. Chem. 2020. Vol. 88.
2. Orlova A. I., Ojovan M. I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization // Materials. 2019. Vol. 12, № 16.
3. Dudina D. V., Mukherjee A. K. Reactive Spark Plasma Sintering: Successes and Challenges of Nanomaterial Synthesis // J. Nanomater. 2013. Vol. 2013.

Научный руководитель — канд. хим. наук Е. К. Папынов

УДК 548.3

**Кристаллохимический дизайн новых люминофоров
на основе семейства $Ba_3REE_2(BO_3)_4:Er^{3+}$ ($REE = Y, Eu$)**

С. В. Демина

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный университет

Бораты $Ba_3Y_2(BO_3)_4:Er^{3+}$ и $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ получены методом кристаллизации из расплава. Кристаллическая структура $Ba_3Y_2(BO_3)_4$ впервые уточнена в анизотропном приближении методом рентгеноструктурного анализа до $R = 0,037$. Бораты изоструктурны и кристаллизуются в ромбической сингонии, пространственная группа $R\bar{3}m$. В структуре есть три независимые кристаллографические позиции для катионов. Все позиции разупорядочены. Методом порошковой терморентгенографии рассчитаны коэффициенты термического расширения в широком интервале температур. На графиках зависимости параметров элементарной ячейки от температуры для обоих боратов наблюдаются изгибы, интерпретация которых приведена в настоящей работе. С целью определения температуры начала перераспределения катионов по позициям проведена дополнительная съемка и уточнение структуры методом Ритвельда для бората $Ba_3Y_2(BO_3)_4$, а полученные данные сопоставлены с литературными [1, 2]. Также в данной работе высказано предположение о частичной разупорядоченности заселенности позиций $M1$, $M2$, $M3$ для боратов семейства $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = Ln, Y, Bi$).

Измерены спектры люминесценции, возбуждения люминесценции и кинетические кривые серии твердых растворов $Ba_3Y_{2-x}Er_x(BO_3)_4$ ($x = 0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$).

Исследования выполнены при поддержке гранта Президента для молодых кандидатов наук (МК-2724.2021.1.3) и проведены с использованием оборудования ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

1. Kosyl K. M., Paszkowicz W., Shekhovtsov A. N. et al. Variation of Cation Distribution with Temperature and Its Consequences on Thermal Expansion for $Ca_3Eu_2(BO_3)_4$ // Acta Cryst. 2020. P. 554–562.
2. Kosyl K. M., Paszkowicz W., Minikayev R. et al. Site-Occupancy Scheme in Disordered $Ca_3RE_2(BO_3)_4$: A Dependence on Rare-Earth (RE) Ionic Radius // Acta Cryst. 2021. P. 1–8.

Научные руководители — канд. геол.-минерал. наук А. П. Шаблинский,
д-р геол.-минерал. наук С. К. Филатов

УДК 539.23

Образования InAs на поверхности подложки InP(001) при отжиге в потоке мышьяка

Д. В. Дмитриев¹, Д. А. Колосовский¹, С. А. Пономарев^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников
им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

Гетероэпитаксиальные структуры (ГЭС) на основе InP(001) используют в изготовлении приборов высокоскоростной электроники, оптоэлектроники и радиофотоники. Рост ГЭС начинается на атомарно-чистой поверхности подложки, достижение которой осуществляется высокотемпературным отжигом в потоке мышьяка. Однако в процессе отжига происходит обменная реакция фосфора с мышьяком, что приводит к изменению элементного состава поверхности подложки с образованием твердого раствора InPAs и островков InAs. Решеточное рассогласование между InP и InAs приводит к возникновению напряжений и центров зарождения дефектов в ГЭС, что влечет изменения в начальных этапах зародышеобразования и последующих процессах эпитаксиального роста. Поэтому цель работы — исследование процесса формирования InAs островков на поверхности InP(001) в процессе высокотемпературного отжига в потоке мышьяка.

В работе использовались *epi-ready* подложки InP(001) фирмы АХТ. Отжиг проводился в ростовой камере установки молекулярно-лучевой эпитаксии Riber Compact 21T. Температура отжига варьировалась от 480–540 °С, а поток мышьяка изменялся от 8×10^{-6} Торр до $2,5 \times 10^{-5}$ Торр. Отжиг завершался формированием структуры (4×2) на дифракционной картине. Морфологию поверхности образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе Bruker Multimode 8.

В работе наблюдается экспоненциальный рост плотности InAs островков от $4,4 \times 10^7$ см⁻² до $1,8 \times 10^8$ см⁻² при повышении температуры отжига и потока мышьяка. Островки вытянуты в направлении $[1 \bar{1} 0]$ и имеют латеральный размер от 65 до 130 нм в этом направлении. Суммарная площадь поверхности, занимаемая InAs островками, не превышает 1,5 % от площади подложки. Причиной появления этих островков является десорбция фосфора и сегрегация индия. Температура отжига подложки выше температуры диссоциации поверхности InP, из-за чего на поверхности образуется избыточная концентрация адатомов индия, которые мигрируют по поверхности. В изломе моноатомной ступени наименьшая энергия связи, поэтому в него встраиваются адатомы индия и мышьяка, в потоке которого происходит процесс отжига. В результате образуется InAs зародыш, который разрастается.

Научный руководитель — д-р физ.-мат. наук К. С. Журавлев

Получение катодных материалов на основе Ni-обогащенных слоистых оксидов со структурой «ядро – оболочка» для литий-ионных аккумуляторов

Е. А. Должикова^{1,2}, Л. А. Ситникова¹

¹ Сколковский институт науки и технологий, Москва

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

Слоистые оксиды переходных металлов $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) с повышенным содержанием никеля ($x > 0,8$, Ni-обогащенные NMC) считаются наиболее перспективными кандидатами, выступающими в качестве положительного электрода (катода), для литий-ионных аккумуляторов следующего поколения. Однако практическое применение данных материалов ограничено ввиду высокой потери емкости при электрохимическом циклировании с извлечением более 80–90 % лития, а также низкой термической устойчивости. В настоящее время перспективной стратегией решения указанных проблем является создание структур «ядро – оболочка» (core – shell), где в качестве оболочки выступают более стабильные и термически устойчивые NMC с повышенным содержанием кобальта.

В данной работе мы разработали новый подход, основанный на гидротермальной обработке с использованием микроволнового излучения комплексов мочевины с Co, для получения Ni-обогащенного NMC со структурой «ядро – оболочка». На первом этапе с помощью метода соосаждения нами было получено «ядро» состава $\text{Ni}_{0,95}\text{Mn}_{0,025}\text{Co}_{0,025}(\text{OH})_2$ в виде сфероподобных агломератов с гомогенным распределением d-металлов и монодисперсным распределением частиц по размерам. На втором этапе полученный смешанный гидроксид, водный раствор мочевины и источник кобальта помещались в микроволновой реактор и подвергались температурной обработке в течение 5–30 мин. Финальный продукт был получен путем высокотемпературного отжига прекурсора со структурой «ядро – оболочка» и источник лития. В докладе будут приведены результаты работ, направленных на исследование влияния концентрации раствора соли кобальта, мочевины, а также температуры и времени гидротермальной обработки на фазовый состав, гомогенность распределения элементов и электрохимические свойства катодных материалов со структурой «ядро – оболочка».

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 20-13-00233).

Научные руководители — канд. хим. наук А. А. Савина,
канд. хим. наук, проф. А. М. Абакумов

УДК 548

Определение кристаллической структуры тетрапептидного аналога соматостатина DOTA-Phe-*D*-Trp-Lys-Thr-OMe

С. Е. Дюсенова

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

В проделанной работе [1] впервые представлена и подробно описана кристаллическая структура аналога соматостатина FwKT (Phe-*D*-Trp-Lys-Thr), защищенная метильной группой на О-конце и DOTA-группой (1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота) на N-конце. Все препараты на основе аналогов соматостатина разработаны на базе его фармакофорной последовательности Phe-Trp-Lys-Thr. Она отвечает за связывание терапевтических препаратов с рецепторами соматостатина, гиперэкспрессия которых наблюдается в опухолевых клетках. Комбинация фармакофорной последовательности и мощного хелатора DOTA делает это соединение перспективной системой адресной доставки радионуклидов. DOTA-Phe-*D*-Trp-Lys-Thr-OMe синтезирован по ранее описанной методике [2]. Кристаллизация проведена методом диффузии паров «висячей капли». Кристаллы имели игольчатую форму размером $0,03 \times 0,1 \times 0,2$ мм. Дифракционные данные получены на станции БЕЛОК Курчатовского источника синхротронного излучения (Москва). Структура решена в пространственной группе $P4_32_12$ ($a = 20,335(3)$, $c = 27,105(5)$ Å) прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов по F^2 . Положения двух молекул воды в структуре однозначно определялись из разностных карт Фурье. Остальные молекулы воды были сильно упорядочены, поэтому учтены с использованием процедуры Solvent Mask в OLEX2, общий объем доступных для растворителя пустот составлял примерно 29 % от объема элементарной ячейки. Окончательная оценка содержания воды в структуре составила примерно 8,5 молекул воды на молекулу тетрапептида. Финальные параметры качества модели структуры: $R_1 = 9,6$ и $wR = 19,8$ %. В базах данных CCDC и PDB найдены структурные данные для 6 аналогов соматостатина, содержащих последовательность FwKT. Только 3 из них определены PCA, остальные — методом ЯМР.

Работа выполнена при поддержке Программы «Приоритет-2030».

1. Diusenova S. et al. The Crystal Structure Elucidation of a Tetrapeptide Analog of Somatostatin DOTA-Phe-*D*-Trp-Lys-Thr-OMe // Crystals. 2021. Vol. 12, № 1. P. 12.
2. Avdeev D. V. et al. Synthesis and Antitumor Activity of Conjugates Based on the Phe-*D*-Trp-Lys-Thr Peptide Fragment of Somatostatin // Russ. J. Bioorg. Chem. 2019. Vol. 45(4). P. 248–252.

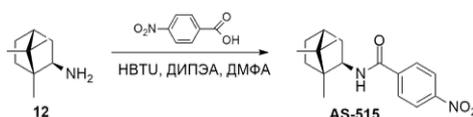
Научный руководитель — канд. хим. наук С. Г. Архипов

Синтез и структурные исследования 4-нитро-N-((1R,2R,4R)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)бензамида

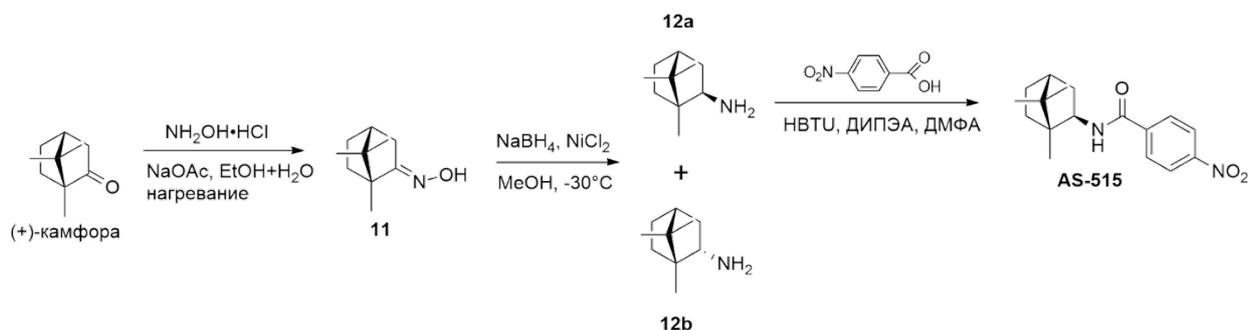
А. А. Жуковец

Новосибирский государственный университет
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Разработка противовирусных препаратов прямого назначения является актуальной задачей. Сотрудниками лаборатории физиологически активных веществ НИОХ СО РАН совместно с коллегами из государственного научного центра вирусологии и биотехнологии «Вектор» показано, что соединение AS-515 и его аналоги проявляют противовирусную активность в отношении различных ортопоксвирусов.



Цель работы — синтез и структурное исследование потенциального антиортопоксвирусного агента с последующим изучением растворимости и поиском возможностей увеличения кажущейся растворимости в водных и водно-спиртовых растворах. На данный момент проведен и оптимизирован трехстадийный синтез AS-515, подобраны условия кристаллизации этого соединения.



Полученные кристаллы исследованы методом рентгеноструктурного анализа (РСА), кристаллическая структура решена прямым методом в пространственной группе симметрии $P2_1$ и уточнена методом наименьших квадратов.

Научные руководители — канд. хим. наук А. С. Соколова,
канд. хим. наук С. Г. Архипов

УДК 546.05

Золь-гель синтез замещенных гексаферритов бария

А. И. Ковалев

Челябинский государственный университет

Гексагональные ферриты М-типа обладают высокой намагниченностью и температурой Кюри, химической устойчивостью, хорошими механическими и коррозионными свойствами. Благодаря этому они применяются как постоянные магниты, в электрических и микроволновых устройствах, устройствах хранения и записи данных [1].

Использование золь-гель метода позволяет получать нанодисперсные твердые растворы за счет понижения температуры синтеза, что, в свою очередь, снижает скорость рекристаллизации и, соответственно, размеры образующихся частиц.

Золь-гель методом, из нитратов бария, стронция и железа, с использованием лимонной кислоты и этиленгликоля, в качестве комплексообразователя и исходных мономеров для реакции поликонденсации синтезированы образцы гексаферрита $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$, со степенями замещения $x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1$. Обжиг каждого образца проводился при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч с последующим помолом в ступке и дальнейшим прокаливанием порошка при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, также в течение 3 ч.

Формирование твердых растворов гексаферритов подтверждается выполнением правила Вегарда, что выражается линейностью графиков зависимости параметров ячейки a и c от степени замещения x . На формирование целевой фазы указывают данные РФА, где на полученных рентгенограммах присутствуют все рефлексы фазы гексаферрита и отсутствуют посторонние.

Анализируя снимки СЭМ, можно говорить о полидисперсности синтезированных частиц гексаферритов и появлении огранки на больших кристаллах. Размер частиц варьируется от 70–80 нм до нескольких сотен нанометр.

1. Shaayan A., Abdellahi M., Sahmohammadain F. Mechanochemically Aided Sintering Process for the Synthesis of Barium Ferrite: Effect of Aluminum Substitution on Microstructure, Magnetic Properties and Microwave Absorption // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 456. P. 538–546.

Научный руководитель — канд. хим. наук, доц. Е. А. Белая

Природа анизотропии термического расширения стиллуэллита-Се

Ю. О. Копылова

Институт наук о Земле,
Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

Стиллуэллит представляет собой редкоземельный боросиликат $REBSiO_5$, где RE — редкоземельные элементы (РЗЭ), в основном Се, La, Nd. В данной работе изучался стиллуэллит-Се (массив Дара-и-Пиоз, Таджикистан).

Ранее при проведении нами порошковой терморентгенографии были зафиксированы различные температуры полиморфного перехода $PZ_1 \leftrightarrow PZ_2$, около 350 и 600 °С на двух пробах одного образца, исходно немного различных по параметрам ячейки. Для объяснения этого странного явления, а также с целью изучения высокотемпературной кристаллохимии стиллуэллита использованы следующие методы исследований: дифракция рентгеновских лучей на монокристалле (Synergy-S Rigaku, $MoK\alpha$, 30–1000 °С) и порошке (Ultima IV Rigaku, $CoK\alpha$, от –180 до +1200 °С); химический электронно-зондовый микроанализ (Hitachi S-3400N); дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрия (STA 429 NETZSCH).

По данным химанализа ряда кристаллов наблюдается разброс значений по РЗЭ элементам, но средний радиус катиона остается почти без изменений, при этом существенно меняются отношения $Si/PZЭ$, что, по-видимому, и объясняет разброс параметров ячейки. Структура стиллуэллита уточнена на монокристалле в интервале 30–1000 °С. По данным уточнения полиэдры TO_4 практически не изменяются при нагреве (средние расстояния $\langle B-O \rangle$ 1,48 (30 °С), 1,47 (630 °С); $\langle Si-O \rangle$ 1,63 (30 °С), 1,63 (630 °С)), в то время как координационный полиэдр REO_9 растет: $\langle RE-O \rangle$ 2,57 (30 °С), 2,63 Å (630 °С). Исследования показали, что при повышении температуры вытягивается цепочка из тетраэдрических колец и наблюдается сжатие в перпендикулярной плоскости. По данным ДСК температура перехода находится около 400 °С. Заметное увеличение скорости расширения после 600 °С можно объяснить окислением Se^{3+} , которое более активно происходит в порошке или кристалле, снятых при открытом нагреве, и отсутствует в кристалле, нагретом в капилляре. Распад стиллуэллита начинается около 1000 °С с образованием $(RE)_2Si_2O_7$ и SeO_2 ; при 1170 °С образец содержит около трети SeO_2 , что также подтверждает предположение об изменении валентности церия при нагревании

Авторы благодарят проф. И. В. Пекова за образцы минералов и ресурсные центры «РДМИ» и «Геомодель» СПбГУ за техническую поддержку. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 22-27-00430).

Научный руководитель — канд. геол.-минерал. наук, доц. М. Г. Кржижановская

УДК 544.2

Электронная структура и химическая связь Na_2S и Na_2S_2

А. О. Кочурова

Кемеровский государственный университет

Полисульфиды натрия Na_2S_n используются в аккумуляторах, которые по своим характеристикам сходны с литий-ионными. Преимуществом натрий ионных аккумуляторов являются низкая стоимость и безопасность. В данной работе рассматривались кристаллы Na_2S (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{-m}$) [1] и Na_2S_2 в двух кристаллических фазах $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2$ (P2m) и $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2$ ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) [2].

Вычисления проводились в рамках теории функционала электронной плотности методом псевдопотенциала с применением программного кода QuantumEspresso [3, 4], для обменно-корреляционного функционала применялась параметризация PBE. При сопоставлении с экспериментальными данными наилучший результат получился при выборе ультрамягких псевдопотенциалов GBRV [5]. В качестве базиса использовались плоские волны с энергией, не превышающей 60 Ry. Для интегрирования по зоне Бриллюэна в обратном пространстве применялась сетка $4 \times 4 \times 4$, генерированная по методу Монкхорста — Пака. Для указанных кристаллов вычислены зонные структуры, полные и проектированные плотности состояний, карты распределения валентной и деформационной электронных плотностей, заряды Борна.

Получено, что Na_2S является прямозонным кристаллом, валентная зона содержит две связки зон. Кристалл $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2$ является непрямозонным, $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2$ — прямозонным, валентные зоны содержат 4 связки зон. Кристаллические орбитали, отвечающие этим связкам, образованы s- и p-состояниями серы. Вершина валентной зоны во всех кристаллах находится в точке Г. В Na_2S распределение электронной плотности и заряды Борна соответствуют ионному характеру химической связи. В $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2$ и $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2$ характер химической связи между атомами серы преимущественно ковалентный, между атомами серы и натрия — ионный.

1. Agnihotri N., Singh R. K., Sanyal S. P. Interionic Forces and Elastic Properties of Na_2S // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. Vol. 125. P. 113–119.
2. Föpl H., Busmann E., Frorath F.-K. Die Kristallstrukturen von $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2$ und K_2S_2 , $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2$ und Na_2Se_2 // Z. Anorg. Allg. Chem. 1962. Vol. 314. S. 12–20.
3. Giannozzi P. et al. Quantum Espresso: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 395502.
4. Giannozzi P. et al. Advanced Capabilities for Materials Modelling with Quantum Espresso // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. Vol. 29. P. 465901.
5. Garrity K. F., Bennett J. W., Rabe K. M., Vanderbilt D. Pseudopotentials for High-Throughput DFT Calculations // Comput. Mater. Sci. 2014. Vol. 81 P. 446–452.

Научный руководитель — канд. физ.-мат. наук, доц. Н. Г. Кравченко

Поиск сокристаллов и молекулярных солей в Кембриджской базе структурных данных с помощью инструмента CSD Python API

А. Е. Крохина

Новосибирский государственный университет

Сокристаллы и молекулярные соли представляют собой твердые кристаллические вещества, содержащие две или более молекулы различных органических соединений в независимой части элементарной ячейки. В случае сокристаллов молекулы являются нейтральными, в случае молекулярных солей обычно происходит перенос протона с одной молекулы на другую [1, 2]. Фармацевтические молекулярные соли и сокристаллы состоят из лекарственного соединения и другой молекулы, обычно называемой коформером [1]. Структуры сокристаллов и молекулярных солей отличаются от структур индивидуальных соединений, следовательно, отличаются и их свойства, что делает возможным «настройку» необходимых физических свойств целевого соединения путем замены коформера. Однако только некоторые пары органических соединений могут образовывать сокристаллы и молекулярные соли, поэтому актуальной задачей является поиск соединений, склонных к образованию сокристаллов и молекулярных солей.

Необходимым условием поиска сокристаллов и молекулярных солей является наличие в элементарной ячейке кристаллической структуры двух и более различных низкомолекулярных соединений. В Кембриджской базе структурных данных (CSD) [3] представлено более 1 млн кристаллических структур. ConQuest и WebCSD являются основными инструментами для поиска и извлечения информации из CSD, однако, несмотря на широкий функционал, параметры настройки поиска не позволяют задать необходимые условия поиска всех сокристаллов и молекулярных солей в CSD. Поэтому для поиска веществ, склонных к образованию сокристаллов, проведен анализ CSD при помощи CSD Python API [3], а также анализ полученных данных.

1. Wouters J., Quéré L. Pharmaceutical Salts and Co-crystals // R. Soc. Chem., 2011. 407 p.
2. Vishweshwar P. et al. Pharmaceutical co-crystals // J. Pharm. Sci. 2006. Vol. 95, № 3. P. 499–516.
3. Groom C. R. et al. The Cambridge Structural Database: 2 // Acta Cryst B. Int. Union Crystallogr. 2016. Vol. 72, № 2. P. 171–179.

Научный руководитель — канд. хим. наук С. Г. Архипов

УДК 544.228

Синтез и структура нового класса твердых электролитов для полностью твердотельных метал-ионных аккумуляторов

С. Н. Маршеня

Центр энергетических технологий,
Сколковский институт науки и технологий, Москва

Полностью твердотельные металл-ионные аккумуляторы считаются одним из основных векторов развития технологий хранения энергии, основным отличием которых от традиционных аккумуляторов является наличие твердого неорганического электролита.

На сегодняшний день все известные твердые электролиты имеют ряд недостатков, ограничивающих их применение в реальных устройствах. Поэтому цель настоящей работы — синтез, характеристика структуры и исследование свойств нового класса твердых электролитов со структурой KTiOPO_4 (КТР).

В данной работе методами гидротермального синтеза с последующей реакцией ионного обмена получены твердые электролиты состава NaGaPO_4F и $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{GaPO}_4\text{F}$. Методом рентгеновской дифракции с помощью источника синхротронного излучения установлено, что образцы описываются в рамках пространственной группы $Pna2_1$ ($a = 12,4803 \text{ \AA}$; $b = 6,1035 \text{ \AA}$; $c = 10,4034 \text{ \AA}$; $V = 792,45 \text{ \AA}^3$), это подтверждено методом электронной дифракции с помощью просвечивающего электронного микроскопа. В структуре имеются две позиции ионов натрия без существенного разупорядочения. Более того, показано, что для литий-замещенного образца имеет место увеличение параметров элементарной ячейки по сравнению с натриевым аналогом ($\text{Li}_{0,79\pm 0,02}\text{Na}_{0,21\pm 0,02}\text{GaPO}_4\text{F}$: $a = 12,612 \text{ \AA}$; $b = 6,201 \text{ \AA}$; $c = 10,411 \text{ \AA}$ и $V = 814,9 \text{ \AA}^3$). Для полученных соединений методом BVEL получены карты миграции ионов натрия и лития, рассчитаны энергетические барьеры. Так, для NaGaPO_4F эти значения составляют 0,58 эВ вдоль направлений a и b и 0,20 эВ вдоль направления c , что свидетельствует об анизотропном характере диффузии Na^+ . Для $\text{Li}_{0,79\pm 0,02}\text{Na}_{0,21\pm 0,02}\text{GaPO}_4\text{F}$ значения барьеров для Li^+ достигают 0,24 эВ вдоль направлений a и b и 0,26 эВ вдоль оси c , что предполагает трехмерную изотропную миграцию ионов Li^+ . Полученные результаты позволяют считать данные материалы перспективными в качестве твердых электролитов для МИА.

В докладе будут подробно рассмотрены методы синтеза данных материалов, их структура, термическая стабильность и транспортные свойства.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 20-73-10248).

Научные руководители — д-р хим. наук, чл.-корр. Е. В. Антипов,
канд. хим. наук, проф. С. С. Федотов

Сложные сульфиды гадолиния: синтез и магнитные свойства

Е. А. Мельник

Новосибирский государственный университет
Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Гадолий и его соединения проявляют магнитокалорический эффект (МКЭ), выражающийся в изменении температуры вещества при изменении приложенного магнитного поля. Это связано с большим количеством неспаренных электронов в его основной степени окисления. Сложные сульфиды гадолиния и редкоземельных элементов (РЗЭ) в целом — это большой класс неорганических соединений, демонстрирующий высокое разнообразие структур и физических свойств. Несмотря на внушительный прогресс в химии таких соединений, имеются экспериментальные сложности в их получении в чистом виде из-за высокой «оксофильности» РЗЭ. Это привело к недостаточному изучению физических свойств сложных сульфидов этих элементов.

В нашей лаборатории проведены синтез и исследование магнитокалорических свойств семейства соединений $AGdS_2$ ($A=Li...Cs$) [1]. Соединения с $A = Na...Cs$ кристаллизуются в структурном типе $\alpha-NaFeO_2$, представляющем чередование анионно заряженных слоев $\{GdS_2\}^-$ и слоев ионов A^+ . В ряду $A = Cs-Rb-K-Na$ выявлена закономерность — постепенное увеличение МКЭ с уменьшением атомного номера щелочного иона. Соединение $LiGdS_2$ кристаллизуется в структурном типе $NaCl$, в нем МКЭ заметно меньше.

Цель настоящей работы — получение $LiGdS_2$ в структурном типе $\alpha-NaFeO_2$ и изучение его магнитных и магнитокалорических свойств. В предложенном методе синтеза $NaGdS_2$ (структурный тип $\alpha-NaFeO_2$) нагревали в расплаве солей лития при температурах ниже превращения структуры $\alpha-NaFeO_2$ в структуру $NaCl$: 300–400 °С.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлены составы полученных соединений: $Li_{0,9}Na_{0,1}GdS_2$ для эвтектики $KCl/LiCl$ и $Li_{0,5}Na_{0,5}GdS_2$ для эвтектики $CsCl/LiCl$ и измерены магнитокалорические свойства.

1. Delacotte C., Pomelova T.A., Stephant T. et al. $NaGdS_2$: A Promising Sulfide for Cryogenic Magnetic Cooling // Chem. Mater. 2022.

Научный руководитель — д-р хим. наук Н. Г. Наумов

УДК 548.51

Исследование темплатно-направляемой кристаллизации карбоната кальция в проточных условиях

А. М. Минеев

Новосибирский государственный университет
Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Удмуртский федеральный исследовательский центр
УрО РАН, Ижевск

Одним из бурно развивающихся направлений в материаловедении является биомиметика — область науки и технологии, воспроизводящая природные принципы и создающая новые методы и материалы на их основе. Цель данного подхода — найти в природе успешные способы решения поставленной проблемы, изучить их и воспроизвести основные принципы.

Одним из удачных природных решений являются биоминералы — минералы, образующиеся в живых организмах или с их помощью. Они обладают уникальными сочетаниями характеристик, включая прочность и пластичность. Дополнительными преимуществами является формирование в мягких условиях и из доступных компонентов. Освоение технологии создания подобных материалов перспективно для создания конструкционных материалов, а также для регуляции многих физиологических процессов для применения в медицине.

Биомиметический подход предполагает построение абстракций, т. е. выделение главных принципов и их воссоздание. Ранее воспроизведение структуры биоминералов строилось на имитации состава раствора, близкого к природным условиям. Однако, помимо состава раствора, есть и другие важные факторы: особенности подложки, на которой происходит осаждение (темплат), и наличие потоков. Для изучения влияния потока и темплата на формирование биоминералов (на примере карбоната кальция) разработана и изготовлена специальная проточная ячейка. Она позволяет вести осаждение карбоната кальция на темплате в условиях постоянства состава раствора. С помощью данной ячейки проведено осаждение ряда образцов карбоната кальция на биологической мембране. Полученные образцы охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии. Элементный состав образцов определен с помощью энергодисперсионного анализа. Полученные данные позволяют сделать предварительные выводы о механизме образования минералов на поверхности биологического темплата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проекты АААА-А21-121011390011-4 Института катализа СО РАН и АААА-А17-117022250038-7 УдмФИЦ УрО РАН). При выполнении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования УдмФИЦ УрО РАН.

Научные руководители — д-р хим. наук Е. В. Болдырева, канд. физ.-мат. наук Д. С. Рыбин

Композитные катодные материалы на основе Ni-обогащенных слоистых оксидов и $\text{Li}_{2+x}\text{S}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ для литий-ионных аккумуляторовМ. М. Михеева^{1,2}, Е. Д. Орлова²¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва² Сколковский институт науки и технологий, Москва

Ni-обогащенные слоистые оксиды переходных металлов — одни из наиболее многообещающих катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Они обладают высокой удельной емкостью и плотностью энергии, что обеспечивает длительную автономную работу аккумулятора. Тем не менее стабильность таких катодных материалов существенно снижается в ходе длительного циклирования. Для увеличения циклического ресурса возможно модифицирование межзеренных контактов первичных частиц с помощью Li-проводящих добавок, например Li_2SO_4 . Данный метод позволяет получать композитные катодные материалы с увеличенной стабильностью без значительного снижения удельной емкости. В данной работе в качестве модифицирующей добавки использовался $\text{Li}_{2+x}\text{S}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$.

В ходе данной работы получены композитные катодные материалы на основе $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (NMC811) и связующей добавки $\text{Li}_{2+x}\text{S}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$, где $0,4 \leq x \leq 0,6$, путем добавления растворов $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ различных концентраций во время синтеза прекурсора. Согласно рентгенофазовому анализу, все полученные образцы представляют собой слоистые соединения (п.г. $R-3m$) с дополнительной фазой, которую можно соотнести с твердым раствором $\text{Li}_{2+x}\text{S}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$. Смещение фазовых пиков в сторону меньших углов, по сравнению с Li_5PO_4 , объясняется замещением фосфора ($r(\text{P}^{5+}) = 0,17 \text{ \AA}$) на серу с меньшим ионным радиусом ($r(\text{S}^{6+}) = 0,12 \text{ \AA}$). Полученные методом ЭДС-СПЭМ элементные карты показали, что и фосфор, и сера преимущественно распределены на границах зерен и межкристаллитных контактах. По результатам длительного гальваностатического тестирования модифицирование композитных катодных материалов с помощью $\text{Li}_{2+x}\text{S}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ приводит к значительному повышению циклического ресурса без снижения удельной емкости. Так, стабильность модифицированных материалов после 250 циклов при высоких плотностях тока увеличилась с 71 до 82 %.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 20-13-00233).

Научные руководители —
канд. хим. наук, проф. А. М. Абакумов, канд. хим. наук А. А. Савина

УДК 541.136

**Получение Ni-обогащенных слоистых оксидов
в виде сфероподобных крупнокристаллических частиц
для Li-ионных аккумуляторов**

И. А. Моисеев, А. Д. Павлова

Сколковский институт науки и технологий, Москва

Катодные материалы на основе Ni-обогащенных слоистых оксидов в виде отдельных, не агломерированных друг с другом крупнокристаллических частиц размером ≥ 1 мкм представляют огромный интерес, поскольку ведут себя в процессе электрохимического циклирования более стабильно по сравнению с их поликристаллическими аналогами. Наряду с электрохимической стабильностью, материалы определенной морфологии могут обеспечить высокую плотность утряски ($> 2,5$ г/см³) по сравнению с поликристаллическими материалами, что является критически важным для разработки более компактных аккумуляторных батарей по сравнению с существующими, а также повышенную безопасность за счет небольшой площади контакта с электролитом. Один из перспективных подходов к получению материалов в виде крупнокристаллических частиц заключается в использовании инертных солей или их эвтектической смеси (флюса) с целью получения кристаллов катодного материала в расплаве таких солей при высокотемпературном отжиге.

Данная работа посвящена исследованию влияния количества и состава флюса на форму и размер крупнокристаллических частиц $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ и, соответственно, на электрохимические свойства полученного катодного материала. Методами порошковой рентгеновской дифракции и темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения показано, что все полученные соединения кристаллизуются в ромбоэдрической структуре NaFeO_2 (пр. гр. $R\bar{3}m$). Морфология материалов и их форма огранки охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии. В ходе работы установлено, что использование в качестве флюса инертной соли калия ведет к формированию крупнокристаллических частиц со сглаженными ребрами и вершинами, которые имеют форму от усеченных октаэдров до сферических частиц. В докладе будет показано, что катодный материал в виде отдельных крупнокристаллических частиц сферической и/или сфероподобной формы обладает наибольшей плотностью утряски (3,0–3,1 г/см³) при сохранении высоких значений удельной емкости при различных скоростях разряда, что приводит к увеличению объемной плотности энергии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 20-13-00233).

Научные руководители —
канд. хим. наук, доц. А. М. Абакумов, канд. хим. наук А. А. Савина

Nb-замещенные Li-обогащенные слоистые оксиды как катодные материалы для Li-ионных аккумуляторов

И. А. Моисеев, О. В. Сосков

Сколковский институт науки и технологий, Москва

В настоящее время разработка высокоэнергоемких катодных материалов стала приоритетной задачей для многих крупных компаний и исследовательских лабораторий по всему миру. Сложные слоистые оксиды переходных металлов $\text{Li}_{1-x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$ (TM = Ni, Mn, Co) считаются одними из наиболее перспективных кандидатов на роль материалов положительного электрода (анода) следующего поколения. Их показатели удельной разрядной емкости могут превышать 270 мАч/г, что становится возможным за счет протекания как катионной, так и анионной ОВР для обеспечения зарядового баланса при (де)интеркаляции лития в процессе заряда/разряда. Однако практическое применение данных соединений ограничено их существенными недостатками: медленной кинетикой заряда/разряда, гистерезисом потенциала и постепенным падением рабочего напряжения в процессе циклирования. Одной из стратегий подавления падения рабочего потенциала является замена части катионов 3d-металлов (Ni, Mn, Co) в структуре Li-обогащенных слоистых оксидов на 4d- и 5d-металлы.

Данная работа направлена на изучение влияния добавок Nb на структуру и электрохимических свойств Li-обогащенных слоистых оксидов на основе $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$. Синтез образцов с различным содержанием ниобия $x\text{Li}_3\text{NbO}_4-(1-x)\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ ($x = 0,025; 0,05; 0,1; 0,15$) проведен золь-гель методом. Методом порошковой рентгеновской дифракции показано, что все полученные материалы кристаллизуются в моноклинной искаженной ромбоэдрической структуре (пр. гр. $C2/m$). Элементный состав и гомогенность пространственного распределения элементов подтверждены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для всех соединений. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, в зависимости от использования методики синтеза образцы представлены в виде частиц размером 300–400 нм или крупнокристаллических частиц 1–3 мкм. Исследованы электрохимические свойства Nb-замещенных производных методом гальваностатического циклирования. В докладе будут приведены результаты комплексного исследования, описывающие взаимосвязь между составом, микро- и макроструктурой и электрохимическими свойствами $x\text{Li}_3\text{NbO}_4-(1-x)\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ катодных материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 20-43-011012).

Научные руководители —
канд. хим. наук, проф. А. М. Абакумов, канд. хим. наук А. А. Савина

УДК 544.228

**Li-содержащие никель-оловянные слоистые оксиды,
полученные с помощью электрохимического катионного обмена**

А. М. Морозов

Сколковский институт науки и технологий, Москва

Поиск новых высокоемких катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является одной из важнейших задач, стоящих перед современным материаловедением. Ni-обогащенные слоистые оксиды $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($x \geq 0,5$) являются перспективными катодными материалами ЛИА за счет высоких значений удельной емкости и плотности запасаемой энергии. Тем временем их практическое применение ограничено в связи с проблемами безопасности, а также небольшим сроком службы ЛИА на основе таких катодных материалов. Эти недостатки вызваны в первую очередь наличием нескольких фазовых переходов в процессе заряда/разряда и возможным выделением кислорода при высоких потенциалах.

Тем не менее аналогичные проблемы в значительной степени удалось нивелировать для Na-содержащих слоистых оксидов. Показано, что введение в их структуру Sn^{4+} способствует подавлению фазовых переходов при заряде/разряде материала и повышает значение разрядного потенциала. Однако на практике слоистые оксиды на основе Li в большинстве случаев слабовосприимчивы к допированию катионами Sn, поэтому цель работы — получение нового катодного материала $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ni}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$ путем электрохимического замещения Na на Li в $\text{NaNi}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$, а также изучение эволюции его кристаллической структуры в процессе замещения.

В рамках работы твердофазным методом получен $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$, подобраны условия и проведено электрохимическое замещение Na и Li. Факт успешного замещения подтвержден данными как порошковой рентгеновской дифракции, так и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Однако электрохимическая емкость $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$ снижается в процессе замещения, ограничиваясь обратимым циклированием $\sim 0,2\text{Li}^+$. Для объяснения этого эффекта проведено исследование эволюции кристаллической структуры материала методом *ex-situ* ПЭМ. Оказалось, что ограниченная электрохимическая активность материала связана с образованием пассивирующего приповерхностного слоя со структурой каменной соли. Образование данного слоя обусловлено термодинамикой процесса, что показано с помощью теоретических расчетов в рамках теории функционала плотности.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 20-13-00233).

Научные руководители —
канд. хим. наук, проф. А. М. Абакумов, канд. хим. наук А. А. Савина

Твердотельные литий-ионные аккумуляторы с LLZO электролитом и катодным материалом на основе Li-обогащенных слоистых оксидов

А. В. Морозов, Н. Б. Тимушева

Сколковский институт науки и технологий, Москва

Твердотельные литий-ионные аккумуляторы (ТЛИА) считаются перспективной альтернативой традиционным аккумуляторам на основе жидких органических электролитов вследствие повышенной безопасности. В свою очередь, твердый электролит $\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Al-LLZO) с кубической структурой граната можно рассматривать как перспективный материал для твердотельных аккумуляторов с высокой плотностью энергии. Он демонстрирует высокие значения проводимости ионов лития, химическую устойчивость к металлическому литию, а также широкое окно электрохимической стабильности (0,05-5 В отн. Li/Li⁺). Данная работа направлена на установление возможности использования Al-LLZO твердого электролита и катодного материала на основе $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ в ТЛИА.

На первом этапе работы проводилась оптимизация условий синтеза Al-LLZO и приготовления тонких мембран электролита. Однофазный $\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ получен методом твердотельного синтеза. В результате получены прочные мембраны электролита Al-LLZO диаметром 10 мм и толщиной 0,3 мм. Получение функциональных мембран Al-LLZO высокой фазовой чистоты с кристаллической структурой граната подтверждено данными порошковой рентгеновской дифракции. Особенности морфологии поверхности и поперечного сечения мембран охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии. Удельная Li-ионная проводимость мембран измерена методом спектроскопии импеданса и составляла 10^{-6} См/см.

На втором этапе $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ наносили на поверхность мембран Al-LLZO методом трафаретной печати и отжигали при температурах от 700 до 900 °С для создания плотного контакта слоев. Установлено, что сопротивление границы раздела катод-электролит сначала увеличивается с ростом температуры отжига ввиду более плотного контакта между твердым электролитом и катодом. Затем после 800 °С проводимость падает из-за образования La- и Ni-обогащенного изолирующего слоя на границе раздела, что было обнаружено с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 20-33-90241).

Научные руководители —
канд. хим. наук, проф. А. М. Абакумов, канд. хим. наук А. А. Савина

УДК 544.228

**Водные структурные дефекты в $K_2Mn[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$ –
катодных материалах для калий-ионных аккумуляторов**

П. А. Морозова

Сколковский институт науки и технологий, Москва

В настоящее время автономность электронных устройств является одним из самых стремительных двигателей технического прогресса. Аккумуляторы позволяют использовать приборы в разнообразных задачах, в том числе для накопления, хранения и отдачи энергии в электросети, при этом новые калий-ионные аккумуляторы (КИА) подходят для такого стационарного использования, будучи выгодными за счет удешевления компонентов.

Сейчас ведется активная разработка КИА, в том числе поиск катодных материалов. Особо перспективны Берлинские лазури с общей формулой $K_2M^1[M^2(CN)_6]$, где M^i — 3d металл. Наиболее доступны гексацианоферраты, а рекордная электрохимическая емкость и плотность энергии достигнута в $K_2Mn[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$ (КМФ). Считается, что одним из источников ухудшения свойств лазурей являются точечные дефекты, такие как междоузельные молекулы воды, способствующие ускорению деградации материала в процессе циклирования и падению емкости из-за образования стехиометрических дефектов. Цель данной работы — изучение влияния междоузельных водных дефектов на физико-химические свойства катодного материала КМФ.

В данной работе получен материал КМФ двух типов: с размером кристаллитов 50 и 15 нм для изучения структурных и электрохимических свойств при различном содержании воды соответственно. Полученные материалы были разделены на две группы и высушены при 75 (ad-КМФ) и 100 °С (vd-КМФ) на воздухе и под вакуумом. С помощью нейтронной дифракции изучена кристаллическая структура и предложена новая структурная модель с пр. гр. *Pc*. Обнаружено, что молекулы воды имеют преимущественную область локализации в ячейке. Термическая обработка в рамках процесса сушки не вызывает окисления, что было доказано с помощью ИК- и Мёссбауэровской спектроскопий, а электрохимические и термические свойства не претерпевают значительных ухудшений [1]. Таким образом, показано, что оставшаяся после сушки междоузельная вода имеет незначительное влияние на физико-химические свойства $K_2Mn[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 21-53-12039).

1. Morozova P.A. et al. Exploring the Role of Crystal Water in Potassium Manganese Hexacyanoferrate as a Cathode Material for Potassium-Ion Batteries // Crystals. 2021. Vol. 11, № 8.

Научные руководители работы — канд. хим. наук, ст. преподаватель С. С. Федотов,
канд. хим. наук, проф. А. М. Абакумов

**Сжимаемость и структурная эволюция при высоком давлении
гексагонального полиморфна $KAlSi_3O_8$
по данным монокристаллической рентгеновской дифракции**

А. В. Романенко

Новосибирский государственный университет
Институт геологии и минералогии
им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Калиевый полевой шпат ($KAlSi_3O_8$) является порообразующим минералом континентальной коры и принимает активное участие во множестве геологических процессах. В экспериментах показано, что $KAlSi_3O_8$ при давлениях и температуре более 2–3 ГПа и 300 °С в присутствии воды реагирует с образованием водной высокобарической фазы $KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$. При нагреве этой фазы при атмосферном давлении была получена дегидратированная форма. Оба этих соединения были найдены в природных образцах в качестве включений в минералах глубинного происхождения.

Методом синхротронной монокристаллической дифракции исследована сжимаемость и структурная эволюция кокчетавита, гексагональной полиморфной модификации $KAlSi_3O_8$, до 11,8 ГПа. Два фазовых перехода наблюдались при давлениях ~ 0,3 и 10,4 ГПа. Кокчетавит-I (модификация атмосферного давления, $P6/mcc$) превращается в кокчетавит-II с пространственной группой $P-6c2$. Фазовый переход кокчетавит-II → кокчетавит-III сопровождается изменением симметрии на орторомбическую/моноклинную и появлением сильных расщепленных рефлексов. После сброса давления вернулся в монокристаллическое состояние с пространственной группой $P-6c2$ без расщепленных рефлексов. Посчитано уравнение состояния Берча — Мурнагана второго порядка для фазы кокчетавит-II. Коэффициенты уравнений состояния: $V_0 = 1486(3)$, $K_0 = 59(2)$. Между 0,8 и 1,8 ГПа происходит структурная эволюция, связанная с дитригонализацией кремнекислородных колец и изменением координации K^+ , без изменения элементарной ячейки, что подтверждается сохранением сверхструктурных рефлексов ($I > 3\sigma$) до 10,4 ГПа. Таким образом, структура кокчетавита-II постепенно приобретает псевдосимметрию $P6_3/mct$ и становится близкой к структурному типу дмиштейнбергита $Ca_2Al_2Si_2O_8$.

Работа выполнена при поддержке Программы «Приоритет-2030».

Научный руководитель — канд. геол.-минерал. наук С. В. Ращенко

УДК 541.1

Синтез смешанных оксидных систем на основе магнезия алюминия методами низкого и высокого насыщения смеси

А. П. Тронов, В. В. Фадеев

Челябинский государственный университет

В работе рассмотрен синтез смешанных оксидных систем на основе магнезия и алюминия из слоистых двойных гидроксидов (СДГ), предварительно полученных методом осаждения по механизмам низкого и высокого насыщения смеси.

Смешанные оксиды магнезия и алюминия на основе слоистых двойных гидроксидов привлекают к себе все большее внимания в вопросах создания экологически безопасных катализаторов в органическом синтезе и сложных бифункциональных реакциях. Все это за счет большой площади поверхности, кислотно-основных свойств, структурной стойкости, простоты и дешевизны их получения, способности к легкой регенерации после эксплуатации.

Цель работы — синтез смешанных оксидов магнезия и алюминия из прекурсоров СДГ Mg-Al, полученных осаждением по механизмам низкого и высокого насыщения смеси.

Синтезы осуществляли путем добавления смеси растворов нитратов магнезия и алюминия в мольном соотношении их солей $Mg : Al = 3 : 1$ к раствору карбоната натрия при постоянном перемешивании и нагревании $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. В случае механизма низкого насыщения смеси подача осуществлялась со скоростью $0,5\text{ мл/мин}$; в синтезе по механизму высокого насыщения — со скоростью $5,0\text{ мл/мин}$. рН системы поддерживали в интервале $9,5\text{--}10,0$, порционно добавляя в систему раствор гидроксида натрия. Все объемы и концентрации используемых растворов, в зависимости от механизма осаждения смеси, отличались друг от друга. Полученные суспензии затем выдерживали при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч и при постоянном перемешивании. По истечении времени образцы центрифугировали, промывая осадок теплой дистиллированной водой. Осадки сушили при пониженной влажности воздуха в течение 96 ч , затем подвергали прокаливанию в муфельной печи в течение 4 ч при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Все полученные образцы изучали методами рентгенографии, ИК-спектроскопии, электронно-растровой микроскопии. В результате показано, что по механизму низкого насыщения смеси в отличие от высокого насыщения продуктом осаждения является единственная фаза СДГ Mg-Al с общей формулой $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}(CO_3)_{x/n}^{2-} \cdot mH_2O$, а продуктом прокаливания — более кристаллическая фаза смешанного оксида с общей формулой $MgAlO_x$.

Научный руководитель — д-р хим. наук, проф. А. В. Толчев

Разработка методики определения профиля первичного пучка микрофокусного источника рентгеновского излучения на монокристалльном дифрактометре

Д. А. Улыбин

Новосибирский государственный университет

Рентгеновская дифрактометрия (РД) является одним из основных способов изучения структуры кристаллических веществ. Наибольшее распространение получили методы монокристалльной и порошковой РД. В обоих случаях дифракционные свойства измеряются для всей или, по крайней мере, значительной части пробы. Изучение локальных дифракционных свойств требует наличия специализированного оборудования (например, Bruker GADDS или станции СИ). Однако для решения задач материаловедения актуально развитие методов микродифракции с использованием доступного лабораторного оборудования. Определение фазовых, ориентационных и структурных характеристик микрогетерогенных образцов дает информацию о процессах, протекающих при кристаллизации и в твердофазных превращениях.

Для проведения таких исследований необходимо получить фокусное пятно с размером порядка размера области гомогенности и задать с необходимой точностью положение первичного пучка.

Эксперименты по определению углового и пространственного распределения интенсивности (профиля) в рентгеновском пучке проводились на дифрактометре Bruker D8 Venture (ИНХ СО РАН) с микрофокусными источниками рентгеновского излучения (Cu, Mo $I\mu S3$ с фокусирующими зеркалами Монтеля), трехкружным гониометром и двухкоординатным КМОП-детектором. Затенение рентгеновского пучка проводили шарообразным стальным аттенуатором, смещенным из гониометрического центра дифрактометра. Обработка первичных данных, симуляция эксперимента с использованием моделей излучателя различной сложности (смещенный параллельный пучок с нормальным распределением интенсивности; пучок, заданный на сетке) и уточнение параметров моделей проводились с помощью специально разработанных скриптов на языке программирования Python 3. Начато моделирование с учетом расходимости первичного пучка.

Полученные результаты применены для контроля стабильности микрофокусных источников рентгеновского излучения и могут быть использованы для оптимальной коллимации и точного позиционирования первичного пучка в экспериментах по картированию дифракционных свойств микрогетерогенных образцов.

Научный руководитель — канд. хим. наук В. Ю. Комаров

УДК 530.145+541.27

Моделирование 3D-структуры кристаллов пьезоэлектриков при воздействии внешнего давления на примере β - и γ -глицина

М. А. Хайновский

Новосибирский государственный университет
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Материалы на основе органических соединений с пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами вызывают большой интерес. Сочетание экспериментальных исследований (рентгеноструктурный анализ) и теоретического анализа (квантовая кристаллография) при переменных температурах и давлениях позволяет глубже понять природу этих свойств и связать макроскопические деформации с микроструктурными изменениями.

Цель данной работы — выявление взаимосвязи между изменениями атомной структуры кристаллов органических пьезоэлектриков, вызываемыми приложенным внешним давлением, и изменением распределения электронной плотности в них, а также установление на микроуровне взаимосвязи этих факторов с ходом полиморфных переходов. В качестве первых объектов исследования выбраны кристаллы β - и γ -полиморфных модификаций глицина. Для них проведено моделирование атомных структур кристаллов с помощью метода Кона — Шэма в условиях приложенного внешнего гидростатического давления. Результаты сопоставлены с экспериментальными данными, ранее полученными на источнике синхротронного излучения в ESRF [1, 2].

Моделирование проводили в программном пакете CRYSTAL17. Расчеты проведены для кристаллов глицина без давления и при внешнем давлении с учетом периодичности электронных волновых функций основного состояния и с оптимизацией координат атомов в элементарной ячейке. Далее были рассчитаны дескрипторы внутреннего давления и химического связывания и предложен микроскопический механизм особенностей электрического поля в данных пьезоэлектрических кристаллах в условиях высокого давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ совместно с Институтом катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4) и НГУ (Программа «Приоритет-2030») в Лаборатории МДЭБТ (НОЦ «Институт химических технологий») НГУ.

1. Tumanov N. A., Boldyreva E. V., Ahsbahs H. Structure solution and refinement from powder or singlecrystal diffraction data? Pros and cons: an example of the high-pressure β' -polymorph of glycine // Powder Diffr. 2008. Vol. 23(4). P. 307–316.

2. Boldyreva E. V., Ivashevskaya S. N., Sowa H. et al. Effect of Hydrostatic Pressure on the γ -Polymorph of Glycine 1. A Polymorphic Transition into a New δ -Form // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. 2005. Vol. 220(1). P. 50–57.

Научные руководители — д-р физ.-мат. наук, проф. В.Г. Цирельсон,
д-р хим. наук, проф. Е.В. Болдырева

УДК 544.623

Электропроводность твердых электролитов в системах $\text{PbF}_2\text{-SrF}_2$ и $\text{PbF}_2\text{-SrF}_2\text{-KF}$, полученных механохимическим синтезом

Ц. Цзи

Институт химии
Санкт-Петербургского государственного университета

Фторопроводящие твердые электролиты обладают хорошими перспективами для применения в различных устройствах, например в химических источниках тока, топливных элементах, химических сенсорах и т. п. Материалы с суперионными характеристиками твердые растворы на основе флюоритовой модификации PbF_2 показывают особенно хорошие характеристики. Допирование $\beta\text{-PbF}_2$ фторидами щелочных металлов (Na, K, Rb) приводит к значительному увеличению электропроводности, твердый раствор $\beta\text{-Pb}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{F}_{1,95}$ имеет наиболее высокую ионную проводимость среди всех фторпроводящих твердых электролитов ($\sigma_{300\text{K}} = 3,55 \times 10^{-3}$ См/см). Однако, как и в случае фторида свинца (II), при комнатной температуре $\text{Pb}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{F}_{1,95}$ кристаллизуются в орторомбической модификации и для перехода в суперионную флюоритовую фазу требуются повышенные температуры, при этом флюоритовая фаза $\text{Pb}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{F}_{1,95}$ не является стабильной при низких температурах. В данной работе с целью поиска путей стабилизации высокопроводящих фаз выполнено исследование влияния фторида стронция на электролитические свойства твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-SrF}_2$ и $\text{PbF}_2\text{-SrF}_2\text{-KF}$.

Механохимический синтез твердых электролитов в системах $\text{PbF}_2\text{-SrF}_2$ и $\text{PbF}_2\text{-SrF}_2\text{-KF}$ выполнен с использованием планетарной шаровой мельницы PM100 Retsch. Полученные образцы аттестованы методами РФА. Температурные зависимости электропроводности полученных твердых электролитов и энергии активации исследованы методом импедансной спектроскопии (диапазон частот от 1 МГц до 100 Гц) в области температур 20–400 °С. Электропроводность образца $\text{Pb}_{0,75}\text{Sr}_{0,20}\text{K}_{0,05}\text{F}_{1,95}$ при 20 °С имеет значение $4,70 \times 10^{-4}$ См/см, что в ~ 3000 раз выше электропроводности $\beta\text{-PbF}_2$. На основе полученных данных показана принципиальная возможность получения новых суперионных проводников с ультравысокой подвижностью ионов фтора в системе $\text{PbF}_2\text{-SrF}_2\text{-KF}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-23-00465). Исследования проводились с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Инновационные технологии композиционных наноматериалов», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Нанотехнологии».

Научные руководители — д-р хим. наук проф. И. В. Мурин,
канд. хим. наук, доц. Н. А. Мельникова

Высокобарические фазы органических сегнетоэлектриков

С. С. Шарая

Новосибирский государственный университет
Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Эксперименты с исследованием кристаллических структур под давлением дают информацию и об устойчивости кристалла к внешним воздействиям, и о возможности наблюдения для него определенных физических свойств, в частности сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических. Органические сегнетоэлектрики — перспективная альтернатива неорганическим соединениям, используемым в данный момент. Поэтому возникает интерес к изучению межмолекулярных взаимодействий, границ области существования полярной фазы и поиску фазовых переходов в этих системах. Цель работы — изучение структуры органических сегнетоэлектриков методами монокристаллической дифракции и КР-спектроскопии в условиях высоких давлений. Объектами исследования выбраны $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сегнетова соль) и R-(3)-хинуклидинол. Для сегнетовой соли проведены съемки на лабораторном дифрактометре и запись КР-спектров при постепенном повышении давления от атмосферного до 5 ГПа. Фазовых переходов в этом интервале давлений не наблюдалось, однако в процессе съемки кристалл в ячейке раскололся, скорее всего из-за неправильно подобранного размера. Из изменений параметров элементарной ячейки сегнетовой соли при повышении давления рассчитаны компоненты тензора сжимаемости и построены фигуры коэффициентов сжимаемости. Полученные фигуры сравнены с фигурами коэффициентов термического расширения. Для R-(3)-хинуклидинола обработаны данные с синхротронного источника PETRA III при повышении давления от 0,7 до 6,2 ГПа. Из-за радиационного разрушения кристаллов расшифровать структуру хинуклидинола удалось только в первой точке. В остальных точках удалось определить только параметры элементарной ячейки. По этим параметрам также рассчитаны компоненты тензора сжимаемости и построены соответствующие фигуры. Показано, что у сегнетовой соли большинство водородных связей направлено вдоль наиболее жесткой кристаллографической оси. Для хинуклидинола оказалось, что оси, вдоль которой направлены цепочечные структурные мотивы хинуклидинола, соответствует наибольший коэффициент сжимаемости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ совместно с Институтом катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4) и НГУ (Программа «Приоритет-2030») на оборудовании Лаборатории МДЭБТ (НОЦ «Институт химических технологий») НГУ.

Научный руководитель — д-р хим. наук Б. А. Захаров

УДК 546.05

Синтез алюмоиттриевого граната на ионообменной матрице

А. В. Шергин

Челябинский государственный университет

Монокристаллов алюмоиттриевого граната (YAG , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) в чистом виде практического применения не находят. Однако после легирования соответствующим ионом он используется в качестве основного материала в различных твердотельных лазерах и в светоизлучающих диодах белого свечения [1, 2]. Таким образом, разработка технологий создания новых высокоомощных керамических люминофоров для различных нужд в лазерной электронике и в области искусственных источников освещения является перспективным направлением, осуществляющим свое развитие во многих отраслях промышленности [3].

Цель данной работы — получение нанопорошка алюмоиттриевого граната состава $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ионообменным синтезом.

Экспериментальные образцы алюмоиттриевого граната получали методом ионного обмена, в качестве катионита применяли предварительно синтезированный катионообменный материал. Для синтеза использовали нитраты соответствующих металлов: иттрия YNO_3 , алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, которые растворяли в дистиллированной воде при постоянном перемешивании в отдельных сосудах до полного растворения. Далее к раствору YNO_3 добавили 1 г катионообменного материала и перемешивали в течение 1 ч. Затем после извлечения и промывания дистиллированной водой навеску катионита поместили в раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и перемешивали еще в течение 15 мин. После этого навеску катионита с осажденными солями промыли в дистиллированной воде и высушивали на воздухе в течение 12 ч. Полученный катионит отжигали в муфельной печи при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч.

Методом рентгенофазового анализа подтверждена структура полученного образца, которая отвечает модели однофазной структуры алюмоиттриевого граната.

1. Hassanzadeh-Tabrizi S. A., Taheri-Nassaj E., Sarpoolaky H. Synthesis of an Alumina–YAG Nanopowder Via Sol–Gel Method // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 456. P. 282–285.
2. Valiev D. et al. The Effect of Ce^{3+} Concentration and Heat Treatment on the Luminescence Efficiency of YAG Phosphor // *J. Phys. Chem. Solids.* Pergamon. 2018. Vol. 116. P. 1–6.
3. Tanabe S. et al. YAG Glass-Ceramic Phosphor for White LED (II): Luminescence Characteristics // *SPIE.* 2005. Vol. 5941. P. 193–198.

Научный руководитель — канд. хим. наук, доц. Е. А. Белая

УДК 548.3

**Полиморфные превращения беломаринаита KNaSO_4
в интервале 20–800 °С по моно- и поликристалльным
рентгендифракционным данным**

О.Ю. Шорец

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

После изучения структуры беломаринаита и обнаружения особенностей на изменении температурных зависимостей [1, 2] в настоящей работе изучается изменение его структуры при высоких температурах по монокристалльным рентгендифракционным данным. Монокристалл беломаринаита (размеры $0,3 \times 0,2 \times 0,3$ мм) снят на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S при 300, 500, 600 и 800 °С. Кристаллические структуры решены методом изменения знака заряда с использованием пакета программ Jana 2006.

При 300 °С структура сначала уточнена в соответствии с НТ-модификацией беломаринаита (тригональная сингония, $P3m1$; $Z = 2$; $a = 5,607$ Е; $c = 7,178$ Е; $V = 195$ Е³) [1]. Однако оказалось, что в структуре беломаринаита при 300 °С появляется центр инверсии. И новая промежуточная модификация кристаллизуется в $P3-m1$; $Z = 1$; $a = 5,691$ Е; $c = 7,370$ Е; $V = 206$ Е³. В структуре при 300 °С в отличие от комнатной (К, Na, M1 (M1: 0,78/0,22), M2 (M2: 0,22/0,78), две S и четыре O) имеются шесть позиций атомов: К и Na, позиция M1, S и два O. Атомы К и Na разупорядочены в M1 (M1: 0,50/0,50).

Структура беломаринаита при 500, 600 и 800 °С уточнена в соответствии с моделью ВТ-фаз Na_2SO_4 (27460-ICSD) и K_2SO_4 (14084-ICSD). Данные при 500, 600 и 800 °С сходные: гексагональная сингония, $P6_3/mmc$, $Z = 2$, две независимые позиции M1(К/Na) и M2(К/Na), позиция S и две позиции O1 и O2 (заселенность 0,66 и 0,33); различие наблюдается в параметрах решетки и распределении атомы К и Na. При 500 °С: $a = 5,66$ Е; $c = 7,75$ Е; $V = 215$ Е³; при 600 °С: $a = 5,67$ Е; $c = 8,02$ Е; $V = 224$ Е³; К и Na частично разупорядочены (M1: 0,74/0,26 и M2: 0,26/0,74); при 800 °С $a = 5,65$ Е; $c = 8,35$ Е; $V = 231$ Е³, атомы К и Na разупорядочены полностью (M1: 0,5/0,5 и M2: 0,5/0,5).

1. Filatov S. K., Shablinskii A. P., Vergasova L. P. et al. Belomarinaite $\text{KNa}(\text{SO}_4)$: A New Sulfate from 2012–2013 Tolbachik Fissure Eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2019. Vol. 83. P. 569–575.
2. Белоусова М. Г., Сапрыкина О. Ю., Бубнова Р. С. и др. Термическое исследование нового минерала беломаринаита KNaSO_4 // Вулканология и сейсмология. 2021. № 1. С. 57–64.

Научный руководитель — д-р геол.-минерал. наук, проф. С. К. Филатов

УДК 548.3

Синтез и исследование люминесцентных свойств ряда твердых растворов $\text{Sr}_2\text{CaBi}(\text{Y}_x\text{Eu}_{1-x}\text{O})_3(\text{BO}_3)_4$

А. А. Юрьев

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный университет

Твердые растворы $\text{Sr}_2\text{CaBi}(\text{Y}_x\text{Eu}_{1-x}\text{O})_3(\text{BO}_3)_4$ принадлежат к структурному типу минерала годефруаита $\text{Ca}_4\text{Mn}^{5+}_{2-3}(\text{BO}_3)_3(\text{CO}_3)(\text{O},\text{OH})_3$ [1]. Соединение $\text{Sr}_2\text{CaBi}(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$ кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{6}_3$. Кристаллическая структура решена и уточнена до $R = 4\%$. Изолированные треугольники BO_3 располагаются в плоскостях ab и ac . Атомы Bi и B размещаются в частных позициях элементарной ячейки, другие атомы находятся в общих позициях. Атом Y окружен семью атомами кислорода и формирует пентагональную дипирамиду $[\text{YO}_7]^{-11}$. Такие полиэдры YO_7 , соединяясь по ребрам, образуют цепочки вдоль оси c . Цепи соединяются при помощи треугольников BO_3 , образуя трехмерный каркас с двумя типами каналов вдоль оси c . В каналах с меньшим диаметром располагаются атомы Bi, а в каналах большего диаметра — атомы Sr и изолированные треугольники BO_3 .

Синтез серии твердых растворов $\text{Sr}_2\text{CaBi}(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O})_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,10; 0,15; 0,20; 0,50; 0,65$) проводился методом твердофазных реакций. Спрессованная в таблетки шихта обжигалась при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 180 ч, каждые 30 ч производилось перетирание.

Спектры поглощения, люминесценции, возбуждения люминесценции и кинетические кривые измерялись при помощи спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 1050 и спектрофлуориметра Horiba Fluorolog-3. Исследовались образцы $\text{Sr}_2\text{CaBi}(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O})_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,10; 0,15; 0,2$). В исследуемых составах концентрационное тушение люминесценции не наблюдается.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ (№ 18-29-12106) и проведены с использованием оборудования ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Оптические и лазерные методы исследования».

1. Якубович О. В., Симонов М. А., Белов Н. В. Исследования структуры годефруаита // Сов. физика. Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 87–88.

Научные руководители — канд. геол.-минерал. наук А. П. Шаблинский,
д-р геол.-минерал. наук С. К. Филатов

Электрофизические свойства поликристаллического майенита

И. Д. Юшков

Новосибирский государственный университет

Повышенное внимание к материалам на основе алюминатов кальция со структурой майенита ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, обозначаемые как C12A7) обусловлен возможностью в широких пределах варьировать их функциональные свойства за счет изменений типа анионов, происходящих с сохранением катионного каркаса структуры майенита [$\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}$]. Наиболее интересный материал, получаемый на основе майенита, — это электрид (C12A7:e⁻), в котором роль анионов выполняют электроны. Уже была продемонстрирована возможность использования монокристаллических электридов в качестве материала для создания компонент электронных устройств [1]. Однако интерес представляет использование поликристаллических материалов, технология получения и управления проводимостью которых может быть проще и дешевле.

Исследования проводились на майенитах, полученных путем синтеза из гидроксидных прекурсоров (гидроксид алюминия Al_2O_3 и карбонат кальция CaCO_3) [2]. Полученные образцы, в которых соотношение компонентов соответствовало стехиометрии майенита ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$), последовательно отжигались в потоке Ar при высоких температурах (1360, 1380 и 1450 °C) в течение 6 ч. Для определения фазового состава и структуры полученного материала использованы методы рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Измерения ВАХ структур с нанесенными с двух сторон никелевыми контактами проводились при постоянном токе в воздушной атмосфере.

В работе показано, что материалы после термообработки при высоких (1360–1450 °C) температурах имеют существенные различия в проводимости, что связывается с различной степенью замещения электронов анионами кислорода O_2^- . Измерения ВАХ керамики C12A7:e⁻ показали наличие мемристивных состояний. Исследовалась устойчивость переключений между состояниями по сопротивлению. Исследования показали, что такие образцы могут работать в режиме переключения с нелинейным сопротивлением в диапазоне приложенных напряжений от -1,3 до +1,3 В.

Работа выполнена при поддержке госзадания МНВО РФ (FSUS-2020-0029).

1. Adachi Y., Kim S.W., Kamiya T., Hosono H. Bistable Resistance Switching in Surface-Oxidized C12A7: e⁻ Single-Crystal. 2009. Vol. 161. P. 76–79.
2. Volodin A.M. et al. Synthesis of Nanocrystalline Calcium Aluminate C12A7 under Carbon Nanoreactor Conditions. 2017. Vol. 189. P. 210–212.

Научный руководитель — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. Г. Н. Камаев

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Carta M.	166, 167	Бухарова Е. С.	8	Казанцева Д. В.	36
Cuccu F.	168	Ван С.	96	Карасева С. А.	151
Delogu F.	167, 168	Варыгин А. Д.	174	Карнаухов Т. М.	51
Dylykov B. T.	169	Васильева А. Р.	36	Ким П. В.	13
Garroni S.	167	Васильева Д. О.	97	Ковалев А. И.	181
Hanna S. A.	122	Вдовиченко В. А.	147	Ковтун Б. Э.	103
Harshavardhana Sandeep ...	123	Верхов Ф. К.	98	Колосов А. А.	76
Kifle S. G.	169	Веселов Г. Б.	51	Колосовский Д. А.	177
Kurnosenko S. A.	45, 170	Газизянова А. Р.	61	Комаров В. В.	104
Medhanie Afewerki.	69	Галкин Д. Л.	71	Копылова Ю. О.	182
Pia G.	167	Гениман М. П.	129	Кочурова А. О.	183
Porcheddu A.	166	Герус Ю. Ю.	52	Крестьянинова В. С.	14
Sanna A. L.	167	Голохвастова Д. С.	99	Кривошеева И. О.	133
Tesfu Haile Okubazghi	68	Горбунова Е. А.	28	Криницына А. А.	152
Voytovich V. V.	45, 170	Горина Д. С.	10	Криницына Т. А.	105
Wang J.	95	Горленко Е. С.	30	Кропачева Н. О.	37
Аева Я. Е.	22	Грибанова С. А.	175	Крохина А. Е.	184
Аксенова Л. В.	23	Грибанова С. С.	148	Кузнецова А. С.	53
Алексеев Д. В.	171	Григорьева Е. В.	31	Курбатова В. Д.	16
Альбрехт Я. Н.	124	Грицук Д. В.	148, 175	Лагунова В. И.	77
Анохина И. А.	142	Гуляев С. А.	72	Лаптева У. А.	78
Архипов М. О.	25	Демина С. В.	176	Лащенко Д. И.	79
Асмедьянова А. Д.	144	Дмитриев Д. В.	177	Лембиков А. О.	148, 175
Афонникова С. Д.	46	Дмитрук К. А.	130	Ли Ц.	107
Баженов М. А.	39	Должикова Е. А.	178	Листарова Е. В.	108
Бакаев И. В.	70	Должикова О. А.	32	Литвинова В. Р.	38
Балташ Е.	154	Дубок А. С.	149	Ломова А. А.	17
Баранов А. Ю.	78	Дудкина Т. В.	11	Лучинин Н. Д.	80
Бауэр И. А.	26, 42	Дюсенова С. Е.	179	Майдэбура Я. Е.	153
Бахно И. А.	27	Егамкулов М. Е.	150	Малахов И. А.	109
Бездомова Л. И.	5	Еремеева А. А.	73	Малова Е. А.	39
Бекеша И. А.	7	Ермакова Е. А.	74	Мариковская С. М.	54
Беликов Ю. А.	125	Ефанов Д. Е.	100	Маршеня С. Н.	185
Белокозенко М. А.	145	Жданкин Г. И.	131	Мацаев Б. А.	81
Беляева Е. А.	172	Жуковец А. А.	180	Машекова А.	154
Богданов И. А.	110	Жупикова О. А.	101	Мельник Е. А.	186
Бочанов А. В.	48	Задворных Д. А.	33	Метальникова В. М.	55
Брагина А. А.	49	Иваненко Т. Ю.	90	Минеев А. М.	187
Бровко А. О.	127	Иванов К. С.	135	Мирошкина В. Д.	89
Бузина А. Ф.	142	Иванова А. Е.	148, 175	Митин Д. Е.	40
Булаков В. Э.	50	Иванова Д. Е.	175	Михеева М. М.	188
Буров А. С.	173	Иванова Е. А.	75	Моисеев И. А.	189, 190
Бутенко В. Р.	146	Илющенко В. В.	34	Мордвинова Е. Д.	41
		Исмангулова Д. Ю.	102	Морозов А. В.	192

Морозов А. М.	191	Самарин А. Ш.	86	Фролова В. Н.	142
Морозова П. А.	193	Самбурский Д. Е.	135	Хайновский М. А.	197
Морозова Я. П.	110	Связов С. В.	136	Хань Х.	118
Муканова А.	154	Седельникова А. Ю.	42	Харина С. Н.	63
Муканова А. О.	150	Сидоренко Н. Д.	59	Цзи Ц.	199
Мухачева П. П.	56	Сизинцева К. Д.	87	Цыдыпылов Д. З.	162
Немолочнова А. Г.	18	Синельникова Ю. Е.	159	Чернавин П. А.	139
Нефедьев Д. В.	19	Синкина И. Л.	89	Чернышев А. А.	163
Никифоров Я. А.	155	Ситникова Л. А.	178	Чешкина Д. С.	119
Новиков М. В.	134	Скобелкина А. А.	60	Шарабрин С. В.	38
Овчинникова А. А.	83	Смирнов П. С.	88	Шарая С. С.	200
Орбант Р. А.	156	Смирнова В. Ю.	160	Шергин А. В.	201
Орлов Н. А.	20	Снадин А. В.	137	Шешковас А. Ж.	140
Орлова Е. Д.	188	Соколов С. Д.	89	Шивцов Д. М.	65
Павлова А. Д.	189	Сосков О. В.	190	Шлома А. В.	66
Павлова А. С.	34	Степаненко С. А.	65	Шонгалова А. К.	150
Петракова С. Ю.	21	Суворов Д. А.	44	Шорец О. Ю.	202
Петров К. Д.	40	Таракановская Д. Д.	161	Шуриков М. К.	120, 164
Подолец К. Д.	84	Тимушева Н. Б.	192	Ыжикова К. М.	91
Подурина М. В.	85	Толкачев Е. Д.	115	Юдина Ю. А.	92
Полтанович А. И.	111	Тронов А. П.	195	Юрьев А. А.	203
Пономарев А. А.	157	Трофимов И. А.	138	Юшин И. И.	93
Пономарев С. А.	177	Троцкий В. П.	90	Юшков И. Д.	204
Потылицына А. Р.	57	Трусов И.	154	Язева А. И.	163
Растрепяева Д. А.	112	Тюкалов А. В.	61	Яковлев И. А.	94
Рейх Э. А.	113	Улыбин Д. А.	196	Яковлева А. Ю.	67
Романенко А. В.	194	Урлуков А. С.	62	Якуш Е. А.	141
Романенко Л. А.	158	Усатов М. С.	117		
Ромашев Н. Ф.	70	Фадеев В. В.	195		

СОДЕРЖАНИЕ

Аналитическая химия

Бездомова Л. И. Оптимизация методики ступенчатого выщелачивания для донных отложений с высоким содержанием карбонатов	5
Бекеша И. А. Оптимизация условий прямого определения химических форм ртути в твердых природных и техногенных образцах методом термического испарения в сочетании с ЭТА-ААС-детектированием	7
Бухарова Е. С. Изучение физико-химических свойств неорганических микрочастиц пыли угольных шахт	8
Горина Д. С. Разработка и валидация методики определения, изучение фармакокинетики нового противопаркинсонического агента	10
Дудкина Т. В. Определение уровня антропогенной нагрузки на <i>Populus laurifolia</i> Ledeb.	11
Ким П. В. Определение состава кристаллов сульфида лантана и оксида гадолиния методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой	13
Крестьянинова В. С. Определение фракционного и группового состава термолизного масла	14
Курбатова В. Д. ЛА-ИСП-МС-анализ концентратов примесей методом тонкого слоя	16
Ломова А. А. Пробоподготовка взвеси на фильтрах спеканием с боратами: введение дополнительной стадии озоления	17
Немолочнова А. Г. Разработка методики анализа методом ВЭЖХ-МС/МС для изучения стабильности и фармакокинетики противовирусного агента	18
Нефедьев Д. В. Аналитический контроль процесса переработки теллурида меди	19
Орлов Н. А. Аналитический контроль технологического процесса получения теллура	20
Петракова С. Ю. Применение атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой для определения фосфора в арилфосфинах и их комплексах с никелем и железом	21

Биохимия

Аева Я. Е. Метаболический профиль сыворотки крови больных психическими и нейродегенеративными расстройствами	22
Аксенова Л. В. Валидация методов определения атенолола и апиксабана в сухих пятнах плазмы крови с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения	23
Архипов М. О. Исследование зависимости кинетических констант процесса полимеразного синтеза, катализируемого ДНК-полимеразами, от температуры реакции	25

Бауэр И. А. Исследование человеческого сывороточного альбумина как основы для систем доставки биологически активных соединений.....	26
Бахно И. А. Дизайн и синтез РНК для экспрессии генов в клетках человека.....	27
Горбунова Е. А. Исследование адсорбции ДНК-дуплексов, содержащих одноцепочечные «нависания», на наночастицах золота	28
Горленко Е. С. Фоторасщепляемые олигонуклеотиды как инструменты молекулярной биологии	30
Григорьева Е. В. Синтез и характеристика наночастиц на основе сывороточного альбумина человека для биомедицинских применений.....	31
Должикова О. А. Синтез и свойства 5'-конъюгатов олигонуклеотидов с кластерами бора.....	32
Задворных Д. А. Синтез новых антибактериальных препаратов на основе ципрофлоксацина.....	33
Илющенко В. В., Павлова А. С. Изучение фосфорилгуанидиновых олигодезоксирибонуклеотидов с бисимидазолсодержащими производными гистамина для направленного расщепления РНК.....	34
Казанцева Д. В., Васильева А. Р. Оценка протеолитической активности антител при биполярном аффективном расстройстве	36
Кропачева Н. О. Конъюгаты олигонуклеотидов с низкомолекулярными транспортными лигандами, содержащие стимулчувствительную связь	37
Литвинова В. Р., Шарабрин С. В. Повышение эффективности трансляции мРНК, кодирующих GFP и антигены вируса гриппа	38
Малова Е. А., Баженов М. А. Разработка подхода к получению амидофосфатных олигодезоксирибонуклеотидов	39
Митин Д. Е., Петров К. Д. Контрастные препараты для магнитно-резонансной томографии на основе сывороточного альбумина и стерически затрудненных нитроксидов	40
Мордвинова Е. Д. Исследование противовирусной активности производных терпеноидов в отношении поверхностных белков филовирусов и коронавирусов	41
Седельникова А. Ю., Бауэр И. А. Исследование нековалентных взаимодействий человеческого сывороточного альбумина с биологически активными соединениями методом изотермической титрационной калориметрии	42
Суворов Д. А. Изучение роли N-гомоцистеинилированного человеческого сывороточного альбумина в развитии конформационных болезней.....	44

Катализ

Kurnosenko S. A., Voytovich V. V. Stability of inorganic-organic photocatalysts based on layered perovskite-like titanate $H_2La_2Ti_5O_{10}$ in the reactions of hydrogen production.....	45
Афонникова С. Д. Синтез микродисперсных сплавов на основе никеля для процесса каталитического пиролиза углеводородов C2-C4	46

Бочанов А. В. Исследование взаимосвязи кислотных свойств и каталитической активности фторированных трис(арил)боранов в процессе алкилирования индола фенилацетиленом	48
Брагина А. А. Разработка методов формирования блочных цеолитных катализаторов с использованием технологии 3D-печати	49
Булаков В. Э. Синтез и исследование никельсодержащих катализаторов для твердофазных водород-генирирующих материалов на основе NaBH_4	50
Веселов Г. Б., Карнаухов Т. М. Золь-гель синтез оксидных систем Ni-Mg-O и исследование их окислительно-восстановительных свойств и термической стабильности.....	51
Герус Ю. Ю. Получение наноразмерных алюминатов кальция со стехиометрией майенита аэрогельным методом	52
Кузнецова А. С. Исследование кинетических закономерностей получения водорода под действием излучения УФ-диапазона в присутствии фотокатализаторов на основе диоксида титана	53
Мариковская С. М. Исследование закономерностей активации пероксида водорода и реакций селективного жидкофазного окисления в присутствии цирконий-замещенного гетерополивольфрамата структуры Кеггина	54
Метальникова В. М. Слоистые двойные оксиды AgFeO_2 и AgMnO_2 : синтез, физико-химические и каталитические свойства	55
Мухачева П. П. Исследование влияния пластифицирующего агента на реологические свойства формовочных масс псевдобемита, пригодных для приготовления алюмооксидных носителей для катализаторов гидроочистки	56
Потылицына А. Р. Синтез функционализированных углеродных нановолокон на самоорганизующихся Ni- и Co-катализаторах из хлорзамещенных углеводов.....	57
Сидоренко Н. Д. Изучение фотокаталитического получения кислорода под действием видимого света в присутствии фотокатализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$	59
Скобелкина А. А. Синтез кобальтовых катализаторов методом гальванического замещения и исследование их активности в процессе гидролиза боргидрида натрия	60
Тюкалов А. В., Газизянова А. Р. Новые палладиевые катализаторы аэробного окисления спиртов	61
Урлуков А. С. Низкотемпературная паровая конверсия C_{2+} -алканов, входящих в состав попутного нефтяного газа, на Rh-содержащих катализаторах	62
Харина С. Н. Синтез и исследование металлокерамических нанокompозитных материалов на основе сплавов ванадия и ниобатов и скандатов лантана для мембран с селективной водородной проницаемостью	63
Шивцов Д. М., Степаненко С. А. Исследование влияния параметров синтеза катализаторов $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ и Pd/MgO для реакции дегидрирования пергидрофеназина.....	65

Шлома А. В. Влияние носителя (хлорида магния) на регулирование молекулярной массы полиэтилена, получаемого на титансодержащих катализаторах Циглера — Натта	66
Яковлева А. Ю. Разработка фотокатализаторов на основе диоксида титана с нанесенными сульфидом никеля и медью для получения водорода под действием излучения видимого диапазона.....	67

Неорганическая химия

Tesfu Haile Okubazghi. Synthesis and physicochemical investigation of mono- and dinuclear complexes gold (I) with bipyridine and phenanthroline derivatives	68
Medhanie Afewerki. Novel copper(II) complexes with derivatives of 4,5-diazafluorene: synthesis, structure, magnetic and catalytic properties	69
Бакаев И. В., Ромашев Н. Ф. Комплексы иридия с аценафтен-1,2-дииминами: синтез, строение и физико-химические свойства	70
Галкин Д. Л. Физико-химические свойства геометрических изомеров модельных аквадиамминокомплексов нитрозорутения	71
Гуляев С. А. Строение и термические свойства β -дикетонатных комплексов серебра (I) и их аддуктов с растворителями	72
Еремеева А. А. Синтез новых предшественников нестехиометрических оксидов родия и стронция	73
Ермакова Е. А. Комплексы Cu(II) с олигопиридинами и 1H-тетразол-5-уксусной кислотой: синтез, структура и цитотоксическая активность	74
Иванова Е. А. Фотолюминесцентные свойства комплексных соединений редкоземельных металлов с производными триазола	75
Колосов А. А. Синтез, строение и изучения функциональных свойств координационных полимеров на основе мостикового тиофенсодержащего лиганда.....	76
Лагунова В. И. Изоструктурные комплексные соли $[Pt(NH_3)_4]MO_4$ (M = Cr, Mo, W) и твердые растворы на их основе: синтез и термические свойства	77
Лаптева У. А., Баранов А. Ю. Люминесцентные комплексы Au(I), Ag(I) и Au(I)-Ag(I) на основе трис(2-пиридилметил)фосфинов.....	78
Лашенко Д. И. Комплексы редкоземельных элементов с силандиамидными лигандами: синтез и исследование фотолюминесцентных свойств.....	79
Лучинин Н. Д. Гидротермальный синтез фосфатов титана $ATiPO_4F$ (A = NH_4 , K), α - $TiPO_4$ и исследование их электрохимических свойств в качестве электродных материалов металл-ионных аккумуляторов	80
Мацаев Б. А. Гидротермальный синтез и исследование электрохимических свойств серии твердых растворов α - $Fe_{1-x}Cr_xPO_4$, x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25, в качестве катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов	81
Овчинникова А. А. Разделение бензола и циклогексана металл-органическими координационными полимерами с алициклическим лигандом.....	83
Подолец К. Д. Синтез, строение и свойства кластерного комплекса $[Mo_6I_{12}(taz)_2]$	84

Подурина М. В. Новые смешанно-лигандные октаэдрические кластерные комплексы молибдена.....	85
Самарин А. Ш. Подходы к получению фосфатов переходных металлов со структурой калий-титанил фосфата	86
Сизинцева К. Д. Комплексы Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pd(II) с аминоксимами — производными природных терпенов	87
Смирнов П. С. Формирование каталитически активных наночастиц при термическом разложении хлороплатината(II) и хлороплатината(IV) серебра.....	88
Соколов С. Д., Синкина И. Л., Мирошкина В. Д. Исследование порошковых материалов, полученных литьем и последующей механической активацией	89
Троцкий В. П., Иваненко Т. Ю. Синтез комплексного соединения железа (III) с цефуроксимом.....	90
Ыжикова К. М. Синтез и исследование комплексных соединений лантаноидов(III) с моно- и бисфосфиноксидами, содержащими фрагменты азотистых гетероциклов	91
Юдина Ю. А. Металл-органические координационные полимеры РЗЭ(III) с лигандами тиофенового ряда	92
Юшин И. И. Синтез и физико-химическое исследование комплексов рутения(II) с производными 2,2'-бипиридина	93
Яковлев И. А. Синтез и фотоиндуцированные превращения нитро-нитрозокомплексов рутения с N-донорными гетероциклами	94

Органическая химия

Wang J. Разработка подходов к получению фторсодержащих производных 2-арилхроман-4-онов	95
Ван С. Превращения моно- и дигидроксипроизводных полифторированных алкилароматических соединений в реакции с СО в среде суперкислот.....	96
Васильева Д. О. Разработка подходов к синтезу C(13)- и C(15)-1,2,3-триазолилзамещенных производных сесквитерпеновых лактонов.....	97
Верхов Ф. К. Бромирование монофторсодержащих в бензольном кольце хинолин-2-онов	98
Голохвастова Д. С. Синтез <i>n</i> -хинометидов и ксантенов из полифтор-1,1-диарилалкан-1-олов в реакции с олеумом и взаимодействие ряда полученных <i>n</i> -хинометидов с аммиаком.....	99
Ефанов Д. Е. Фуразано[3,4- <i>b</i>]пиразины в дизайне магнитноактивных соединений	100
Жупикова О. А. Синтез бензилоксифенилпропановых кислот, содержащих бициклический терпеновый фрагмент, как потенциальных гипогликемических агентов	101
Исмангулова Д. Ю. Синтез производных диффрактативной кислоты в качестве новых агентов, активных в отношении респираторно-синцитиального вируса	102

Ковтун Б. Э. Синтез пино-[1,2,4]триазол[4,3- α] пиримидинов из оксима пинокарвона и 1,2,4-триазол-5-аминов	103
Комаров В. В. Циклизация полифтор-1,1-дифенилалканов в полифтор-9-алкилфлуорены под действием SbF_5	104
Креницына Т. А. Синтез 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов с терпеновыми заместителями и исследование их каталитической активности.....	105
Ли Ц. Несимметрично фторированные 2,2'-би-1 <i>H</i> -бензимидазолы.....	107
Листарова Е. В. Изучение взаимодействия <i>N</i> -аминопиридиниевых солей с органическими тиоцианатами и цианамидами.....	108
Малахов И. А. Синтез поликатионных красителей на основе соли 3-додецил-2-метил-5-хлорбензотиазолия	109
Морозова Я. П., Богданов И. А. Влияние различных <i>n</i> -парафинов в составе дизельного топлива на эффективность действия депрессора	110
Полтанович А. И. Разработка подхода к синтезу дизамещенных пиразолов и изоксазолов на основе лабданоидных алкин-1,2-диононов	111
Растрепяева Д. А. Синтез и изучение ингибирующей активности фермента Tdp1 производных имидазолидин-2,4,5-триононов, содержащих адамантановый и монотерпеновые фрагменты.....	112
Рейх Э. А. Замещение фтора в 4,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазоле <i>S</i> -нуклеофилами	113
Толкачев Е. Д. Синтез новых фуранилзамещенных производных [1]бензотиено[3,2- <i>b</i>][1]бензотиофена.....	115
Усатов М. С. Синтез гидрофильных спиновых меток на основе 2,2,5,5-тетраэтиллиролидин-1-оксила	117
Хань Х. Направленный синтез изомерных полифторированных тетраоксакаликсаренов на базе реакций пентафторнитробензола с резорцином и его производными	118
Чешкина Д. С. Синтез арилзамещенных производных флуорена и диазафлуоренов	119
Шуриков М. К. Синтез и физический анализ азид-содержащих вердазильных радикалов	120

Физическая химия

Hanna S. A. Luminescence of polyvinyl alcohol — CdS and ZnS compounds doped with Cu, Al and Mn	122
Narshavardhana Sandeep. Hybrid pyrolytic carbon/MoS ₂ /carbon nanotubes array for anodes of lithium ion batteries	123
Альбрехт Я. Н. Люминесценция комплексов Zn(II) и Cd(II) с хиральными производными 4,5-диазофлуорена.....	124
Беликов Ю. А. Эффективность комплекса FeEDDS в фотохимической генерации •ОН радикала	125

Бровка А. О. Исследование тетраэтилзамещенных нитроксильных радикалов пирролидинового ряда методами ЭПР-спектроскопии	127
Гениман М. П. Определение энергии реорганизации в реакциях вырожденного электронного обмена с участием короткоживущих радикалов методом времязрешенной ХПЯ	129
Дмитрук К. А. Синтез энергоемких никельсодержащих комплексов и изучение кинетики их термохимических превращений	130
Жданкин Г. И. Фотохимия диазидного комплекса платины, перспективного для применения в фотохимиотерапии	131
Кривошеева И. О. Композитные сорбенты соль/MIL-101(Cr) для извлечения воды из атмосферы	133
Новиков М. В. Механизм фотолиза карбамазепина в водных растворах	134
Самбурский Д. Е., Иванов К. С. Изучение оптоэлектронных свойств карбазолсодержащих спириби[индан]дионон	135
Связзов С. В. Изучение особенностей реакций гидрирования ненасыщенных углеводородов параводородом	136
Снадин А. В. Теоретическое исследование динамики спинов и их поляризации с использованием ЯМР спин-локинг-импульсов и неадиабатического переключения магнитных полей	137
Трофимов И. А. Усиление сигнала ЯМР с помощью ядерного эффекта Оверхаузера и ИППЯ-разера	138
Чернавин П. А. Магнитно-структурные корреляции в пиридил-замещенных нитронилнитроксильных радикалах	139
Шешковас А. Ж. Исследование композиционных материалов на основе полиэтиленимина в процессе сорбции углекислого газа	140
Якуш Е. А. Изучение поведения молекул диоксадэта в воде и липидных мембранах методами молекулярной динамики	141

Химическое материаловедение

Анохина И. А., Бузина А. Ф., Фролова В. Н. Электрические свойства композитов $(1-x)\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \cdot x\text{MgO}$	142
Асмедьянова А. Д. Формирование с использованием аддитивных технологий и исследование физико-химических свойств анода твердооксидного топливного элемента на основе композита NiO/CGO	144
Белокозенко М. А. Фотонные кристаллы и оптические микрорезонаторы на основе пористого анодного оксида титана для фотокаталитических применений	145
Бутенко В. Р. Синтез амминборана и изучение влияния условий его перекристаллизации на реакционную способность в твердофазном дегидрировании	146
Вдовиченко В. А. Синтез прочного гранулированного носителя катализатора гидроочистки на основе метастабильных фаз оксида алюминия	147

Грибанова С. С., Грицук Д. В., Иванова А. Е., Лембиков А. О. Синтез минералоподобной керамики SrWO ₄ со структурой шеелита и радиоизотопный продукт на ее основе	148
Дубок А. С. Исследование молекулярных кристаллов, способных к значительной пластической деформации расчетными методами.....	149
Егамкулов М. Е., Шонгалова А. К., Муканова А. О. Повышение ионной проводимости тонкопленочных твердотельных электролитов гранатового типа	150
Карасева С. А. Получение композиционных материалов на основе поли-ε-капролактона и модифицированного гидроксипатита.....	151
Креницына А. А. Синтез катион-разупорядоченного оксифторида лития со структурой каменной соли — катодного материала для литий-ионных аккумуляторов	152
Майдэбура Я. Е. Исследование 2D-3D-перехода при изменении стехиометрических условий на поверхности слоя GaN.....	153
Машекова А., Балташ Е., Трусов И., Муканова А. Изучение свойств твердого электролита LATP при поликатионном замещении	154
Никифоров Я. А. Физико-химическое исследование взаимодействия иридия с карбидом циркония.....	155
Орбант Р. А. Термодинамическое моделирование гетерогенных равновесий в системе Si-C-Zr-B-Y	156
Пономарев А. А. Исследование реакционной способности кварцетина в реакции гликозилирования	157
Романенко Л. А. Электрохимический синтез дендритных осадков никеля.....	158
Синельникова Ю. Е. Синтез мезопористых углеродных материалов с высокой удельной поверхностью методом темплатного синтеза	159
Смирнова В. Ю. Определение термодинамической устойчивости полиморфных модификаций ди-пара-толилдисульфида в интервале давлений 0–3 ГПа с помощью расчетных методов	160
Таракановская Д. Д. Квантово-химическое моделирование мультирезонансных TADF-эмиттеров на основе аннелированных азаборининов	161
Цыдыпылов Д. З. Структурно-морфологические и электрохимические свойства TiNb ₂ O ₇ — анодного материала нового поколения для литий-ионных аккумуляторов	162
Чернышев А. А., Язева А. И. Коррозионное поведение AISI 316L, XN78T, X65NBFT в расплаве LiF-BeF ₂	163
Шуриков М. К. Построение самоорганизующихся органических магнитных материалов на основе стабильных радикалов	164

Химия твердого тела

Carta M., Porcheddu A. On the relationship between impacts and solid-state reaction kinetics in the mechanical processing of powders by ball milling.....	166
--	-----

Carta M., Delogu F., Garroni S., Sanna A. L., Pia G. Mechanical processing of granite in reactive atmosphere: from chemical evidences to a kinetic model	167
Cuccu F., Delogu F. A novel mechanochemical route to sulfonamide synthesis	168
Dylykov B. T., Kifle S. G. Matrix-Assisted Afterglow Composites Based on Carbazole Substituted Quinolines	169
Kurnosenko S. A., Voytovich V. V. Exfoliation and photocatalytic activity of layered perovskite-like niobate $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ in relation to hydrogen production from aqueous methanol	170
Алексеев Д. В. Влияние добавки наноалмазов на ионную проводимость органической соли $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$	171
Беляева Е. А. Синтез твердых растворов замещения на основе полисурьмяной кислоты.....	172
Буров А. С. Компьютерное моделирование интерфейсов $\text{Li}/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с низким сопротивлением.....	173
Варыгин А. Д. Синтез и исследование взаимосвязи между составом, строением и свойствами пористых сплавов на основе кобальта.....	174
Грибанова С. А., Грицук Д. В., Иванова Д. Е., Иванова А. Е., Лембиков А. О. Получение <i>in situ</i> керамических матриц SrWO_4 методом реакционного искрового плазменного спекания	175
Демина С. В. Кристаллохимический дизайн новых люминофоров на основе семейства $\text{Ba}_3\text{REE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ ($\text{REE} = \text{Y}, \text{Eu}$)	176
Дмитриев Д. В., Колосовский Д. А., Пономарев С. А. Образования InAs на поверхности подложки $\text{InP}(001)$ при отжиге в потоке мышьяка	177
Должикова Е. А., Ситникова Л. А. Получение катодных материалов на основе Ni-обогащенных слоистых оксидов со структурой «ядро — оболочка» для литий-ионных аккумуляторов	178
Дюсенова С. Е. Определение кристаллической структуры тетрапептидного аналога соматостатина $\text{DOTA-Phe-D-Trp-Lys-Thr-OMe}$	179
Жуковец А. А. Синтез и структурные исследования 4-нитро-N-((1R,2R,4R)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)бензамида	180
Ковалев А. И. Золь-гель синтез замещенных гексаферритов бария.....	181
Копылова Ю. О. Природа анизотропии термического расширения стиллуэллита-Се	182
Кочурова А. О. Электронная структура и химическая связь Na_2S и Na_2S_2	183
Крохина А. Е. Поиск сокристаллов и молекулярных солей в Кембриджской базе структурных данных с помощью инструмента CSD Python API	184
Маршеня С. Н. Синтез и структура нового класса твердых электролитов для полностью твердотельных метал-ионных аккумуляторов	185
Мельник Е. А. Сложные сульфиды гадолиния: синтез и магнитные свойства	186
Минеев А. М. Исследование темплатно-направляемой кристаллизации карбоната кальция в проточных условиях	187

Михеева М. М., Орлова Е. Д. Композитные катодные материалы на основе Ni-обогащенных слоистых оксидов и $\text{Li}_{2+x}\text{S}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ для литий-ионных аккумуляторов	188
Моисеев И. А., Павлова А. Д. Получение Ni-обогащенных слоистых оксидов в виде сфероподобных крупнокристаллических частиц для Li-ионных аккумуляторов.....	189
Моисеев И. А., Сосков О. В. Nb-замещенные Li-обогащенные слоистые оксиды как катодные материалы для Li-ионных аккумуляторов	190
Морозов А. М. Li-содержащие никель-оловянные слоистые оксиды, полученные с помощью электрохимического катионного обмена.....	191
Морозов А. В., Тимушева Н. Б. Твердотельные литий-ионные аккумуляторы с LLZO электролитом и катодным материалом на основе Li-обогащенных слоистых оксидов	192
Морозова П. А. Водные структурные дефекты в $\text{K}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — катодных материалах для калий-ионных аккумуляторов.....	193
Романенко А. В. Сжимаемость и структурная эволюция при высоком давлении гексагонального полиморфа KAlSi_3O_8 по данным монокристаллической рентгеновской дифракции.....	194
Тронов А. П., Фадеев В. В. Синтез смешанных оксидных систем на основе магния алюминия методами низкого и высокого насыщения смеси	195
Улыбин Д. А. Разработка методики определения профиля первичного пучка микрофокусного источника рентгеновского излучения на монокристаллическом дифрактометре	196
Хайновский М. А. Моделирование 3D-структуры кристаллов пьезоэлектриков при воздействии внешнего давления на примере β - и γ -глицина.....	197
Цзи Ц. Электропроводность твердых электролитов в системах PbF_2 - SrF_2 и PbF_2 - SrF_2 -KF, полученных механохимическим синтезом	199
Шарая С. С. Высокобарические фазы органических сегнетоэлектриков	200
Шергин А. В. Синтез алюмоиттриевого граната на ионообменной матрице.....	201
Шорец О. Ю. Полиморфные превращения беломаринаита KNaSO_4 в интервале 20–800 °С по моно- и поликристаллическим рентгенодифракционным данным	202
Юрьев А. А. Синтез и исследование люминесцентных свойств ряда твердых растворов $\text{Sr}_2\text{CaBi}(\text{Y}_x\text{Eu}_{1-x}\text{O})_3(\text{BO}_3)_4$	203
Юшков И. Д. Электрофизические свойства поликристаллического майенита.....	204
Указатель авторов.....	205

Научное издание

МНСК-2022

ХИМИЯ

Материалы
60-й Международной научной студенческой конференции

10–20 апреля 2022 г.

Корректор *Д. И. Ковалева*
Верстка *А. С. Терешкиной*
Обложка *Е. В. Неклюдовой*

Подписано в печать 20.05.2022 г.
Формат 60 × 84/8. Уч.-изд. л. 27,25. Усл. печ. л. 25,3.

Тираж 38 экз. Заказ № 91.

Издательско-полиграфический центр НГУ
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

Секция
ХИМИЯ

ISBN 978-5-4437-1305-2



N* Новосибирский
государственный
университет
***НАСТОЯЩАЯ НАУКА**

